

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIERES

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIERES

COMME EXIGENCE PARTIELLE DE LA
MAITRISE EN PHYSIQUE

PAR
SALAH BOUSSAAD

EFFET DE LA TEMPÉRATURE SUR LES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES
ET PHOTO-ÉLECTRIQUES DES CELLULES $Al | Chl_a | Ag$.

MAI 1991

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

RESUME

La conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique est un processus efficace et nécessaire pour combler notre besoin énergétique. Les cellules photovoltaïques, à base de matériaux inorganiques, sont largement perfectionnées pour répondre à ce besoin. Elles nécessitent une technologie d'élaboration dont le coût est très élevé, ce qui limite leur application à certains domaines spécifiques. Par contre, les cellules photovoltaïques, à base de pigments organiques, nécessitent une simple technologie d'élaboration. Toutefois, elles ne peuvent être utilisées pour des fins de conversion parce qu'elles présentent de faibles propriétés photovoltaïques, en particulier de rendement quantique de génération des charges et d'efficacité de conversion énergétique qui atteint difficilement la valeur de 1%. Dans plusieurs cas, on rapporte la présence de pièges ayant différentes distributions comme cause principale. En effet, les pièges jouent un rôle très important dans la détermination des propriétés photovoltaïques des cellules. L'amélioration des propriétés photovoltaïques nécessite une étude complète des pièges à l'aide de méthodes appropriées. La mesure du courant d'obscurité et du photocourant en fonction de la température est l'une des méthodes exploitées; elle est très efficace pour l'étude des pièges surtout dans des cellules à base de pigments organiques. Dans la mesure où la dépendance du logarithme du courant d'obscurité en fonction de l'inverse de la température ainsi que celle du logarithme du photocourant en fonction de l'inverse de la température sont

linéaires, cette méthode permet l'évaluation de l'énergie d'activation en obscurité et sous illumination. Elle permet également la localisation du niveau d'énergie des pièges dans la bande interdite lorsqu'il s'agit d'une distribution discrète.

Dans le présent travail, nous utilisons cette technique afin de caractériser les pièges d'un film de chlorophylle a microcristalline. Rappelons que le film est constitué d'un groupement de microcristaux de chlorophylle a qui sont déposés selon la méthode d'électrodéposition. La connaissance des phénomènes de piégeage et de dépiégeage permettra d'expliquer le pourquoi de la faible efficacité de conversion énergétique des cellules Al | Chla | Ag. Est-elle due à la faible efficacité de génération des paires électron-trou ou à la présence de grandes densités de pièges dans le film de chlorophylle a ? Afin de donner suite aux événements observés, nous considérons que les excitons se dissocient par interaction avec des charges piégées. En conséquence, le piégeage améliore la génération des paires électron-trou, tandis que le dépiégeage la réduit. Toutefois, le piégeage reste toujours néfaste pour les propriétés photovoltaïques des cellules Al | Chla | Ag. Cette étude a permis d'évoquer l'hypothèse d'une transition de phase du film de chlorophylle a. Les énergies d'activation évaluées en obscurité sont positives +0.45 eV et +0.70 eV. Par contre, celles évaluées sous éclaircissement sont positives +0.16 eV et +0.30 eV ou négative -0.16 eV.

REMERCIEMENTS

Le présent travail a été effectué dans les laboratoires du Centre de recherche en photobiophysique, section photoconduction, de l'Université du Québec à Trois-Rivières.

Par la présente, je désire remercier mon directeur de recherche le Dr Roger M. Leblanc, professeur au Département de chimie-biologie et directeur du Centre de recherche en photobiophysique. Qu'il trouve ici toute ma gratitude et ma reconnaissance pour le soutien et l'encouragement qu'il m'a accordés.

Je désire remercier également mon co-directeur, le Dr Surat Hotchandani pour la précieuse aide qu'il m'a consacrée. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

Mes remerciements vont également à tous mes collègues du Centre de recherche pour leur disponibilité et leur collaboration.

TABLE DES MATIERES

RESUME.....	ii
REMERCIEMENTS.....	iv
TABLE DES MATIERES.....	v
LISTE DES FIGURES.....	viii
LISTE DES TABLES.....	xi
LISTE DES SYMBOLES.....	xii

CHAPITRES

1 INTRODUCTION.....	1
2 NOTIONS DE DÉFAUTS ET DE PIEGES.....	8
2.1 Les défauts dans les cristaux.....	8
2.1.1 Les défauts ponctuels.....	8
2.1.2 Les impuretés chimiques.....	11
2.1.3 Les dislocations.....	11
2.2 Les états de surface.....	16
2.3 Les pièges dans les semi-conducteurs.....	18
2.3.1 Introduction.....	18
2.3.2 Les pièges peu profonds.....	19
2.3.3 Les pièges profonds.....	19
2.4 Distribution des pièges dans les semi-conducteurs.....	22
2.4.1 Distribution discrète.....	23
2.4.2 Distribution exponentielle.....	25

3 MATÉRIELS ET MÉTHODES	27
3.1 Préparation des échantillons	27
3.2 Système de mesure	28
4 RÉSULTATS ET DISCUSSION	32
4.1 Effet photovoltaïque des cellules Al Chl _a Ag	32
4.2 Propriétés en obscurité des cellules Al Chl _a Ag	37
4.2.1 Courant d'obscurité	37
4.3 Effet de la température sur les propriétés en obscurité des cellules Al Chl _a Ag	38
4.3.1 Courant d'obscurité	38
4.3.1.1 Cas de distribution discrète de pièges	38
4.3.2 Résultats	40
4.3.2.1 Étape N°1	40
4.3.2.2 Étape N°2	45
4.3.2.3 Étape N°3	49
4.3.3 Discussion	52
4.4 Effet de la température sur les propriétés photoélectriques des cellules Al Chl _a Ag	54
4.4.1 Photocourant	54
4.4.1.1 Cas où il n'y a ni pièges, ni centres de recombinaison	55
4.4.1.2 Cas où il y a des pièges et des centres de recombinaison	55
4.4.1.2.1 Distribution discrète	56
4.4.1.2.2 Distribution exponentielle	58

4.4.2 Résultats.....	59
4.4.2.1 Étape N°1.....	60
4.4.2.2 Étape N°2.....	63
4.4.2.3 Étape N°3.....	68
4.4.3 Discussion.....	73
5 CONCLUSION.....	76
BIBLIOGRAPHIE.....	78

LISTE DES FIGURES

Figure. 2.1: Un réseau cristallin carré parfait. (●: unité de base, atome ou molécule).....	9
Figure. 2.2: Une lacune dans un réseau cristallin carré. (●: unité de base, atome ou molécule).....	10
Figure. 2.3: Un défaut de Frenkel dans un réseau cristallin carré. (●: unité de base, atome ou molécule).....	12
Figure. 2.4: Une impureté substitutionnelle dans un réseau cristallin carré. (●: unité de base, atome ou molécule).....	13
Figure. 2.5: Une impureté interstitielle dans un réseau cristallin carré. (●: unité de base, atome ou molécule).....	14
Figure. 2.6: Une dislocation engendrée par un demi-plan dans un réseau cristallin carré. (●: unité de base, atome ou molécule).....	15
Figure. 2.7: Position des niveaux de pièges peu profonds vis-à-vis le niveau de Fermi dans la bande interdite. (a: Pièges de trous, b: Pièges d'électrons.).....	20
Figure. 2.8: Position des niveaux de pièges profonds vis-à-vis le niveau de Fermi dans la bande interdite. (a: Pièges de trous, b: Pièges d'électrons.).....	21

Figure. 2.9: Distribution discrète de pièges. (a: Pièges de trous, b: Pièges d'électrons.).....	24
Figure. 2.10: Distribution exponentielle de pièges. (a: Pièges de trous, b: Pièges d'électrons.).....	26
Figure. 3.1: Vue de dessus d'une cellule photovoltaïque de type Al Chl _a Ag.....	29
Figure. 3.2: Vue éclatée du système de mesure.....	30
Figure. 4.1: Spectre d'absorption de la Chl _a dissoute dans de l'iso-octane selon la proportion de 5 mg dans 30 ml.....	33
Figure. 4.2: Diagramme énergétique d'une cellule photovoltaïque de type Al Chl _a Ag. (a: Avant le contact, b: Après le contact.).....	35
Figure. 4.4: Logarithme du courant d'obscurité $\ln(I)$ en fonction de l'inverse de la température pour une cellule refroidie de +20°C à -20°C ($\Delta E = +0.45$ eV).....	43
Figure. 4.5: Logarithme du courant d'obscurité $\ln(I)$ en fonction de l'inverse de la température pour une cellule refroidie de +20°C à -20°C ([a]: $\Delta E = +0.36$ eV; [b]: $\Delta E = +0.54$ eV).....	44
Figure. 4.7: Logarithme du courant d'obscurité $\ln(I)$ en fonction de l'inverse de la température pour une cellule réchauffée de -20°C à +60°C ([c]: $\Delta E = +0.70$ eV; [d]: $\Delta E = +0.40$ eV).....	48
Figure. 4.9: Logarithme du courant d'obscurité $\ln(I)$ en fonction	

de l'inverse de la température pour une cellule chauffée
de +25°C à +60°C ($\Delta E = +0.45$ eV).....51

Figure. 4.11: Photocourant (I_{ph}) en fonction de la température pour
une cellule éclairée à 680 nm, 740 nm et refroidie
de +60°C à -20°C.....62

Figure. 4.12: Logarithme du photocourant $\ln(I_{ph})$ en fonction de
l'inverse de la température pour une cellule éclairée à
680 nm, 740 nm et refroidie de +60°C à -20°C
($\Delta E_{ph(680)} = -0.12$ eV; $\Delta E_{ph(740)} = -0.14$ eV).....64

Figure. 4.14: Photocourant (I_{ph}) en fonction de la température pour
une cellule éclairée à 680 nm, 740 nm et réchauffée
de -20°C à +60°C.....67

Figure. 4.15: Logarithme du photocourant $\ln(I_{ph})$ en fonction de
l'inverse de la température pour une cellule éclairée à
740 nm et réchauffée de -20°C à +60°C ($\Delta E_{ph(740)} = +0.30$ eV).....69

Figure. 4.17: Photocourant (I_{ph}) en fonction de la température pour
une cellule éclairée à 740 nm et chauffée de +22°C à +60°C.....71

Figure. 4.18: Logarithme du photocourant $\ln(I_{ph})$ en fonction de
l'inverse de la température pour une cellule éclairée
à 740 nm et chauffée de +22°C à +60°C ($\Delta E_{ph(740)} = -0.16$ eV).....72

LISTE DES TABLES

Table. 1.1: Paramètres photovoltaïques des cellules à base de phtalocyanine et de type Al MPc Au [Khelifi et al, (1985)].....	4
Table. 4.3: Variation du courant d'obscurité (I) en fonction de la température pour une cellule refroidie de +20°C à -20°C.....	41
Table. 4.6: Variation du courant d'obscurité (I) en fonction de la température pour une cellule réchauffée de -20°C à +60°C.....	46
Table. 4.8: Variation du courant d'obscurité (I) en fonction de la température pour une cellule chauffée de +25°C à +60°C.....	50
Table. 4.10: Variation du photocourant (I_{ph}) en fonction de la température pour une cellule éclairée à 680 nm, 740 nm et refroidie de +60°C à -20°C.....	61
Table. 4.13: Variation du photocourant (I_{ph}) en fonction de la température pour une cellule éclairée à 680 nm, 740 nm et réchauffée de -20°C à +60°C.....	65
Table. 4.16: Variation du photocourant (I_{ph}) en fonction de la température pour une cellule éclairée à 740 nm et chauffée de +22°C à +60°C.....	70

LISTE DES SYMBOLES

B.C.	: Bande de conduction.
B.I.	: Bande interdite.
B.V.	: Bande de valence.
Chla	: Chlorophylle <u>a</u> .
E	: Énergie en électron-volt.
E	: Champ électrique interne de la barrière.
E_C	: Niveau d'énergie de la bande de conduction.
E_F	: Niveau de Fermi.
E_g	: Largeur de la bande interdite.
E_t	: Niveau d'énergie des pièges.
E_V	: Niveau d'énergie de la bande de valence.
f	: Taux de génération des paires électron-trou.
$f_n(E)$: Fonction de distribution des électrons.
I	: Courant d'obscurité.
I_{ph}	: Photocourant.
J_{cc}	: Courant de court-circuit.
k	: Constante de Boltzmann.
MPc	: Phtalocyanine avec métal.
n	: Densité des électrons libres.
N_C	: Densité d'états dans la B.C.
n_p	: Densité des trous fixe.
n_t	: Densité des électrons piégés.
N_t	: Densité des pièges ayant une distribution discrète.

N_t	: Densité des pièges ayant une distribution exponentielle.
q	: Charge d'un électron.
T	: Température en degré Kelvin.
T_c	: Température caractéristique en degré Kelvin.
V_{co}	: Tension à circuit-ouvert.
V_{th}	: Vitesse thermique.
χ_{Chla}	: Affinité électronique de la Chla.
ΔE	: Energie d'activation en obscurité.
ΔE_{ph}	: Energie d'activation sous éclaircissement.
ϵ_{Chla}	: Constante diélectrique du film de Chla.
Φ_{Al}	: Fonction de travail de l'aluminium.
Φ_{Ag}	: Fonction de travail de l'argent.
Φ_{Chla}	: Fonction de travail de la Chla.
η_E	: Rendement quantique de génération des charges.
η_q	: Rendement de conversion énergétique.
μ	: Mobilité d'entraînement d'un porteur de charge.
ν	: Facteur de fréquence de libération par excitation thermique.
S_n	: Section efficace de capture d'un électron.

CHAPITRE I

INTRODUCTION

Lorsque la cathode d'une diode à vide absorbe un photon, l'énergie du photon se divise en deux parties. La première est l'énergie nécessaire pour extraire un électron de la cathode, tandis que la seconde est l'énergie cinétique de translation de l'électron entre la cathode et l'anode. Le courant électrique, qui résulte de l'illumination de la cathode, apparaît au moment où l'énergie du photon est supérieure à la somme des deux composantes. Cette explication du transfert d'énergie montre surtout l'implication de la matière de la cathode et de la lumière dans l'effet photoélectrique.

La photoconductivité, qui est un effet quantique, est un phénomène dans lequel un matériau présente une conductivité lorsqu'il est soumis à une excitation lumineuse. En effet, l'absorption de photons génère des charges libres qui forment un courant sous l'effet d'un champ électrique appliqué. L'absorption de photons génère également des excitons qui sont responsables de la génération des charges. Sur le plan énergétique, les excitons se localisent au-dessous de la paire électron-trou; ils nécessitent une énergie supplémentaire pour se dissocier en paires électron-trou. Cette énergie additionnelle provient d'un autre exciton dans le cas d'une interaction exciton-exciton ou d'un photon dans le cas de la photo-ionisation. Elle peut provenir également d'une interaction exciton-charge piégée. Toutefois, lorsque la lumière est fortement absorbée, l'annihilation des excitons est

importante (Kotani et *al.*, 1988).

La conversion de l'énergie solaire en énergie électrique est un processus nécessaire et efficace qui peut répondre au besoin énergétique. Les cellules photovoltaïques, à base de matériaux inorganiques, ont été largement améliorées pour répondre à ce besoin. Toutefois, le coût élevé de la technologie de préparation des cellules limite leur application à certains domaines spécifiques. Les matériaux organiques sont utilisés dans l'espoir de réaliser des cellules moins coûteuses et aussi performantes.

Gosh & Feng, (1973) ont étudié les propriétés photovoltaïques des cellules ayant la configuration Al | tétracène | Au. Ces propriétés sont attribuées à la différence entre les fonctions de travail des électrodes. La photo-tension générée est équivalente à cette différence, elle est de 0.60 ± 0.06 V. Chamberlain, (1982) a étudié des cellules ayant la configuration Al | Cl₂-mérocyanine | Au. Il a rapporté la formation d'une barrière de type Schottky à l'interface Al | mérocyanine et une conduction de type p. La barrière a une épaisseur de 23 nm et une tension de diffusion de 1.05 V. La génération des charges est attribuée à la dissociation des excitons aux sites des atomes de chlore.

Fan & Faulkner, (1978) ont étudié les cellules à base des phtalocyanines suivantes: H₂Pc, CuPc, ZnPc, MgPc et MnPc. Ils ont rapporté la formation d'une barrière de type Schottky à l'interface Al | Pc et une conduction de type p. De plus, le dopage à l'oxygène, qui est considéré comme un accepteur d'électrons, améliore le comportement photovoltaïque de la phtalocyanine. La génération

des charges est attribuée à la dissociation des excitons aux sites des atomes d'oxygène. La présence de la couche d'oxyde d'aluminium, à l'interface Al | Pc, affecte largement les propriétés des cellules. La table. 1.1 résume certains paramètres photovoltaïques mesurés pour différentes phtalocyanines.

Les cellules photovoltaïques, à base de chlorophylle a et dont les films sont déposés par la méthode de Langmuir-Blodgett, ont de faibles propriétés photovoltaïques (Jones et *al*, 1980). Cependant, celles dont les films sont déposés par électrodéposition présentent des propriétés plus intéressantes. Tang & Albrecht, (1975) ont rapporté la formation d'une barrière de type Schottky à l'interface Al | Chla et une conduction de type p. La barrière est toujours présente du côté du métal ayant la plus faible fonction de travail. Les cellules de type Al | Chla | Au et Al | Chla | Hg présentent des tensions d'obscurité variant de 0.20 à 0.40 V, une efficacité de conversion énergétique de 10⁻³% et un rendement quantique de génération de charges de 0.03. Cette valeur de l'efficacité de conversion énergétique est considérée comme étant la plus faible parmi celles rapportées par Chamberlain, (1983). L'effet de la couche d'oxyde d'aluminium est évoqué d'une façon semblable à celui de la phtalocyanine.

Les mesures photovoltaïques nous renseignent sur la performance globale des cellules. Toutefois, elles nous donnent peu d'informations au sujet du mécanisme de conduction et de la présence des pièges dans les cellules. Les pièges limitent le courant électrique et dominant sa dépendance sur la tension appliquée et la température. Les pièges, qui résultent d'imperfections

MPc	$J_{cc}(\text{A/cm}^2)$	$V_{co}(\text{mV})$	$\eta_E\%$	$\eta_q\%$
H ₂ Pc	$1.0 \cdot 10^{-8}$	780	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$1.3 \cdot 10^{-3}$
CuPc	$1.1 \cdot 10^{-7}$	650	$2.0 \cdot 10^{-3}$	$1.5 \cdot 10^{-2}$
ZnPc	$8.0 \cdot 10^{-8}$	500	$1.6 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-2}$
MgPc	$8.0 \cdot 10^{-8}$	370	$2.0 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^{-1}$
MnPc	$5.0 \cdot 10^{-9}$	125	$2.4 \cdot 10^{-5}$	$6.5 \cdot 10^{-4}$

Table. 1.1: Paramètres photovoltaïques des cellules à base de phtalocyanine et de type Al | MPc | Au [Khelifi et *al.*, (1985)].

de structure et d'impuretés chimiques, dépendent fortement des méthodes de préparation des cellules. Un arsenal de méthodes a été mis au point afin d'identifier et de caractériser les pièges. Parmi celles-ci, on cite le courant limité par la charge d'espace appelé S.C.L.C (Sussman, 1967; Campos, 1972; Gould, 1985), le courant stimulé thermiquement appelé T.S.C (Campos & Mergulhao, 1980; Takamori & Just, 1990) et la mesure du courant en fonction de la température (Corker & Lundström, 1978; Inganäs & Lundström, 1981). Dans plusieurs cas, la méthode de S.C.L.C a révélé l'existence de distributions exponentielles de pièges. Ce type de distribution résulte des défauts de structure, du désordre de région (Helfrich & Lipsett, 1965), des dislocations (Thomas et al, 1968) et des variations de l'énergie de polarisation dues à une perturbation des molécules (Sworakowski, 1970). Reucroft & Mullins, (1973) ont présenté un modèle qui explique la formation de distributions exponentielles de pièges. Ils supposent que les pièges résultent des perturbations qui déplacent les molécules de leurs positions initiales. Lorsque le nombre de molécules perturbées est petit, les pièges sont peu profonds, mais lorsqu'il est grand, les pièges sont profonds. Loutfy, (1981) a effectué des mesures de courant-tension en fonction de la température. Il a rapporté une énergie d'activation qui est indépendante de la tension appliquée, elle est de 0.63 eV pour X-H₂Pc-I et de 0.57 eV pour X-H₂Pc-II. Les pièges sont distribués de façon exponentielle; cette distribution est caractérisée par les paramètres $T_c=1250$ K pour X-H₂Pc-I et $T_c=490$ K pour X-H₂Pc-II.

Inganäs & Lundström, (1981) ont effectué une mesure de la conductivité

(σ_{dc}) en fonction de la température sur des cellules à base de ChI_2 . Ils ont rapporté une énergie d'activation de 0.5 eV pour des températures qui sont supérieures à -30°C . En considérant le changement de pente que présente la courbe $\ln(\sigma_{dc})$ en fonction de $1/T$, l'énergie d'activation doit être plus grande aux températures qui sont inférieures à -30°C . Ce changement de pente est attribué à un effet de volume "*Bulk effect*". Corker & Lundström, (1978) ont effectué une mesure du courant d'obscurité en fonction de la température sur les cellules $\text{Cr} | \text{ChI}_2 | \text{Hg}$ et $\text{Au} | \text{ChI}_2 | \text{Hg}$. L'énergie d'activation mesurée est indépendante de la tension appliquée, toutefois, elle dépend de la manière avec laquelle la température varie, c'est-à-dire un refroidissement ou un chauffage. Pour la cellule $\text{Cr} | \text{ChI}_2 | \text{Hg}$, l'énergie qui correspond à une diminution de température est de 0.37 eV, tandis que celle qui correspond à une augmentation de température est de 0.68 eV. Cependant, pour la cellule $\text{Au} | \text{ChI}_2 | \text{Hg}$, les énergies sont plus petites, elles sont de 0.38 eV pour une diminution de température et de 0.25 eV pour l'augmentation. La valeur d'énergie de 0.25 eV représente la différence entre les fonctions de travail de l'or et du mercure; elle reflète les barrières présentes aux interfaces $\text{Cr} | \text{ChI}_2$ et $\text{ChI}_2 | \text{Hg}$. Par contre, celle de 0.68 eV ne représente pas la différence entre les fonctions de travail du chrome et du mercure, elle reflète la conduction activée thermiquement à travers la couche d'oxyde de chrome. Il s'agit là d'une conduction qui se fait soit par un saut par-dessus la barrière des trous ou par un passage localisé à 0.68 eV au-dessous de la B.V. dans la couche d'oxyde de chrome.

Dans le présent travail, nous utilisons la mesure du courant d'obscurité (I) et du photocourant (I_{ph}) en fonction de la température pour étudier les pièges d'un film de Chl_a microcristalline. Nous évaluons l'influence des longueurs d'onde suivantes: 680 nm et 740 nm, sur les mesures de photocourant. Le choix de ces longueurs d'onde permettra de comparer un effet de volume (680 nm) à celui de surface (740 nm). Nous calculons les énergies d'activation en obscurité ΔE et en illumination ΔE_{ph} pour les différentes manières de variation de la température du film de Chl_a . Cette variation est établie selon les étapes suivantes: le film est refroidi de $+20^\circ C$ à $-20^\circ C$ puis chauffé de $-20^\circ C$ à $+60^\circ C$. Il est également chauffé de $+20^\circ C$ à $+60^\circ C$ afin d'établir l'effet du refroidissement et du chauffage entre $-20^\circ C$ et $+20^\circ C$ sur le film de Chl_a . Ces différentes étapes sont toutes effectuées selon les modes continu et discontinu. Le mode continu est une variation continue de la température, alors que le mode discontinu nécessite des arrêts de temps allant de 5 à 15 mn aux températures choisies. En pratique, le film de Chl_a est chauffé plus rapidement qu'il est refroidi. Les taux de chauffage et de refroidissement ne sont, par conséquent, ni identiques ni constants. Cette remarque expérimentale, qu'impose le bain thermostaté, est une contrainte dont on doit tenir compte dans toutes les mesures. Selon les résultats que nous obtenons, nous tenterons d'identifier le type de distribution des pièges du film de Chl_a et d'apporter des éléments de réponse concernant le mécanisme de dissociation des excitons.

CHAPITRE 2

NOTIONS DE DÉFAUTS ET DE PIEGES

2.1 Les défauts dans les cristaux

Un cristal parfait est un arrangement d'atomes (de molécules) selon un réseau périodique (voir figure. 2.1), tandis qu'un cristal réel est un arrangement qui est toujours imparfait (Kittel, 1983). Une rupture de périodicité du réseau constitue un défaut. Les défauts sont indésirables et inévitables dans les cristaux. Dans certains cas, ils sont introduits pour améliorer la performance des cristaux, en particulier leur conductivité électrique. Les défauts de réseau sont ceux qui tiennent au mauvais placement des atomes (des molécules) dans le cristal, ils se situent en un point ou correspondent à de mauvais placements des lignes et des plans d'atomes (de molécules) (Mayer & Lau, 1990).

2.1.1 Les défauts ponctuels

Un défaut ponctuel est une déviation en un point de la périodicité du réseau. Les défauts ponctuels de base sont la lacune et le *self-interstitiel*. La lacune est due à un manque d'atomes (de molécules) dans le réseau, elle est nommée défaut de Schottky (voir figure. 2.2). Le *self-interstitiel* est dû à l'occupation d'une position interstitielle (position dans le réseau normalement

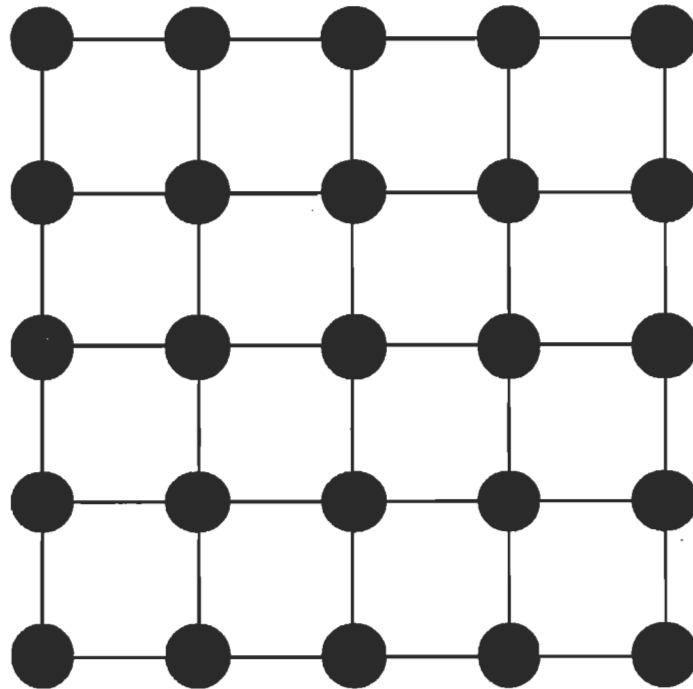


Figure. 2.1: Un réseau cristallin carré parfait (\bullet : Unité de base, atome ou molécule).

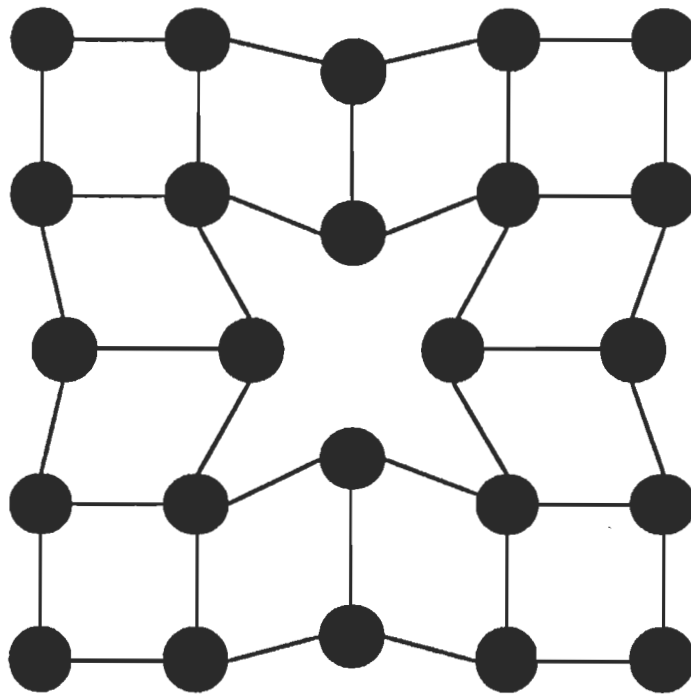


Figure. 2.2: Une lacune dans un réseau cristallin carré (\bullet : unité de base, atome ou molécule).

non occupée), il est nommé défaut de Frenkel (voir figure. 2.3). Il est important de souligner que les défauts ponctuels prennent forme aux conditions d'équilibre. De plus, les lacunes sont plus fréquentes que les *self-interstitiels* surtout dans les cristaux moléculaires ayant des molécules de grandes tailles.

2.1.2 Les impuretés chimiques

Lorsque les lacunes sont occupées par des atomes (des molécules) de nature étrangère à celle du cristal, elles deviennent des impuretés substitutives (voir figure. 2.4). Par contre, les *self-interstitiels* deviennent des impuretés interstitielles (voir figure. 2.5). Il est important de souligner que la présence d'impuretés modifie la charge et l'ordre locale du réseau; elle introduit également des états énergétiques dans la bande interdite du cristal.

2.1.3 Les dislocations

Une dislocation est une déformation de la périodicité du réseau; elle se situe le long d'une ligne d'atomes (de molécules) du cristal (Thomas et *al.*, 1968). Il existe plusieurs types de dislocations. Parmi celles-ci, on cite la dislocation coin telle que présentée sur la figure. 2.6. Contrairement aux défauts ponctuels, les dislocations prennent forme aux conditions de non-équilibre, tel un processus thermique (refroidissement), mécanique

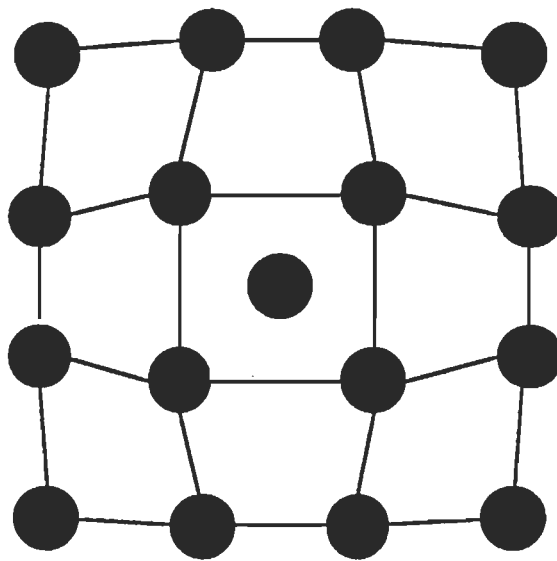


Figure. 2.3: Un défaut de Frenkel dans un réseau cristallin carré (\bullet : unité de base, atome ou molécule).

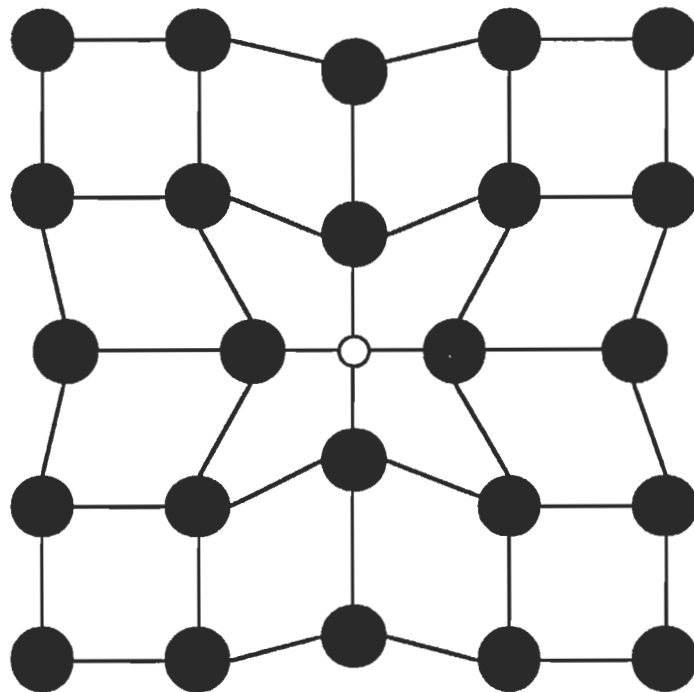


Figure. 2.4: Une impureté substitutionnelle dans un réseau cristallin carré (\bullet : unité de base, atome ou molécule).

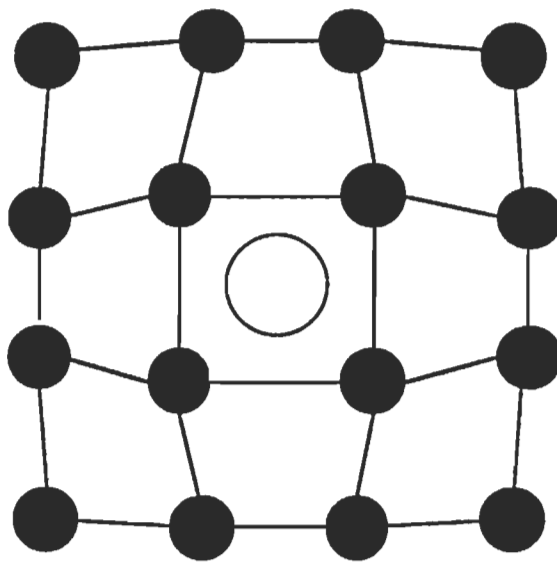


Figure. 2.5: Une impureté interstitielle dans un réseau cristallin carré (\bullet : unité de base, atome ou molécule).

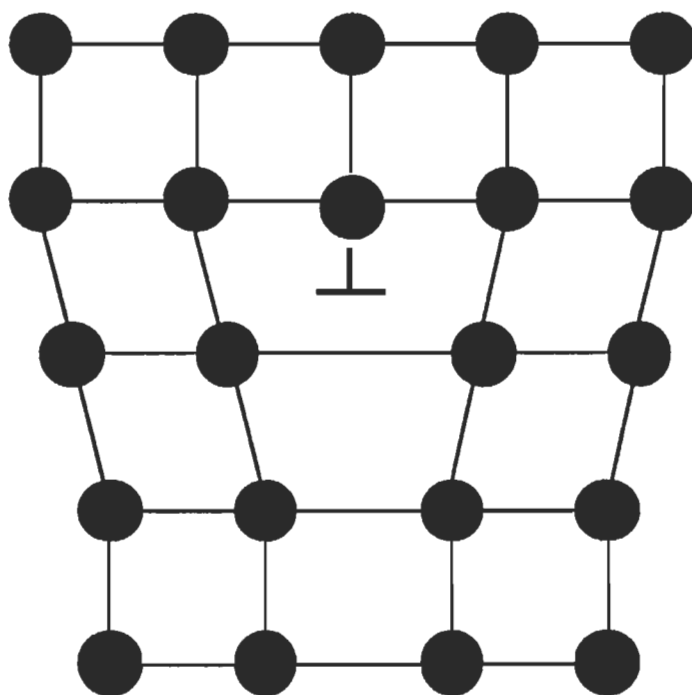


Figure. 2.6: Une dislocation engendrée par un demi-plan dans un réseau cristallin carré (\bullet : unité de base, atome ou molécule).

(découpage) et d'épitanie. La présence de dislocations ne se limite pas seulement à introduire des états énergétiques dans la B.I., elle crée aussi des zones de compression et de dilatation sur les B.C. et B.V.

2.2 Les états de surface

Un contact électrique est un contact entre un matériau métallique et un matériau non métallique, tel un semi-conducteur ou un isolant. La fonction du contact est soit de bloquer ou de favoriser le passage des charges (Kao & Hwang, 1981).

Les électrons du métal se situent au niveau de Fermi, tandis que ceux du semi-conducteur se situent soit dans la B.C. ou dans la B.V., soit dans un niveau de piège. Les électrons du métal nécessitent l'énergie $e\cdot\Phi_m$ pour passer au niveau du vide. Par contre, ceux du semi-conducteur respectent des conditions de passage qui sont différentes de celles du métal. En effet, les électrons de la B.C. et de la B.V. nécessitent respectivement les énergies $e\cdot\chi$ et $e\cdot(\chi+E_g)$ pour passer au niveau du vide, ceux d'un piège nécessitent l'énergie $e\cdot(\chi+E_t)$.

La surface d'un solide représente la limite qui provoque l'arrêt brusque de la périodicité du réseau. Cet événement donne naissance à des états de surface qui ont des niveaux d'énergie localisés dans la B.I. (Kao & Hwang, 1981; Kittel, 1983). L'adsorption d'impuretés, due à la haute réactivité des atomes (des molécules) de la surface, donne aussi naissance à des états de

surface. Lorsque l'affinité électronique de l'impureté est plus grande que la fonction de travail du semi-conducteur, l'impureté piège des électrons à la surface du semi-conducteur. Ces impuretés électronégatives forment une zone dépeuplée d'électrons à la surface d'un semi-conducteur de type n et une zone d'accumulation des trous à la surface d'un semi-conducteur de type p; elles jouent le rôle d'états de surface dont le comportement est comme celui d'accepteurs. Cependant, les impuretés électropositives jouent le rôle d'états de surface dont le comportement est comme celui des donneurs (Gutmann & Lyons, 1967).

Lorsque la surface du métal adsorbe des impuretés, l'ensemble du métal reste électriquement neutre. Toutefois, la distribution des électrons devient asymétrique à la surface. Il en résulte deux couches dont les charges sont opposées l'une à l'autre. Le potentiel de la double couche est positif lorsque la couche chargée positivement est du côté du vide, il est négatif si la couche chargée négativement est du côté du vide. Généralement, le potentiel de la double couche, qui apparaît à la surface du métal, varie entre 0.5 et 1 V. Cette double couche modifie la barrière de potentiel à la surface du métal. En effet, la fonction de travail du métal augmente de plus de 2 eV lorsqu'il adsorbe des atomes (des molécules) électronégatifs et diminue de plus de 2 eV s'il adsorbe des atomes (des molécules) électropositifs. Par conséquent, elle dépend surtout des premières couches d'atomes (de molécules) de la surface. De plus, elle n'est plus seulement fonction de la liaison d'électrons dans le métal ou le semi-conducteur, mais aussi, du déplacement d'électrons

à travers la double couche.

2.3 Les pièges dans les semi-conducteurs

2.3.1 Introduction

La présence de défauts altère la conductivité électrique d'un semi-conducteur de manière significative, parce qu'ils interagissent avec les charges libres. L'interaction est coulombienne lorsque les charges libres sont attirées par un site chargé. Elle résulte également (l'interaction) des variations de l'énergie de polarisation que cause la présence de défauts dans les semi-conducteurs (Sworakowski, 1970). Ce genre d'événement favorise le piégeage d'une partie des charges libres dans les défauts. Les niveaux énergétiques, introduits par ces défauts, constituent des niveaux qui jouent le rôle de pièges ou centres recombinants. Un piège est un défaut qui capture une charge libre pendant un temps donné. Lorsque la charge reçoit une activation thermique, par exemple, elle redevient libre. Par contre, un centre recombinant est un défaut qui, après avoir capturé une charge libre, en capture une autre de charge opposée, ce qui provoque la recombinaison des deux charges. Les pièges sont caractérisés par un niveau d'énergie E_t et une densité N_t . Le niveau d'énergie est mesuré soit à partir de la B.C. ou de la B.V. Ces paramètres dépendent surtout de la structure et des conditions de fabrication du semi-conducteur (Helfrich & Lipsett, 1965). En considérant la

position des niveaux d'énergie des pièges par rapport au niveau de Fermi, nous avons classé les pièges en deux catégories, soit les pièges peu profonds ou les pièges profonds.

2.3.2 Les pièges peu profonds

Les niveaux d'énergie des pièges peu profonds de trous sont situés au-dessous du niveau de Fermi, c'est-à-dire près de la B.V. Par contre, ceux d'électrons sont situés au-dessus du niveau de Fermi, c'est-à-dire près de la B.C. (voir figure. 2.7). Les pièges peu profonds sont généralement attribués à la présence d'impuretés. L'émission des charges à partir des pièges peu profonds nécessite de faibles énergies. Par conséquent, la majorité des pièges peu profonds sont en échange thermique avec la B.C. ou la B.V. à température ambiante.

2.3.3 Les pièges profonds

Contrairement aux pièges peu profonds, les pièges profonds ont des niveaux d'énergie situés loin de la B.C. ou de la B.V. Les niveaux d'énergie des pièges profonds de trous sont situés au-dessus du niveau de Fermi, tandis que ceux d'électrons sont situés au-dessous du niveau de Fermi (voir figure. 2.8). Comme ces positions sont loin de la B.C. et de la B.V., les charges piégées nécessitent de grandes énergies pour passer aux bandes. Par conséquent, il

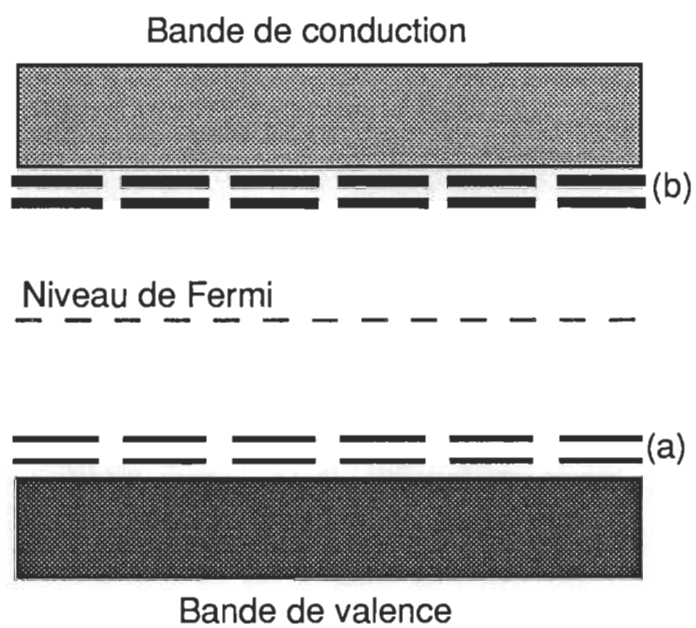


Figure. 2.7: Position des niveaux de pièges peu profonds vis-à-vis le niveau de Fermi dans la bande interdite.

a: Pièges de trous.

b: Pièges d'électrons.

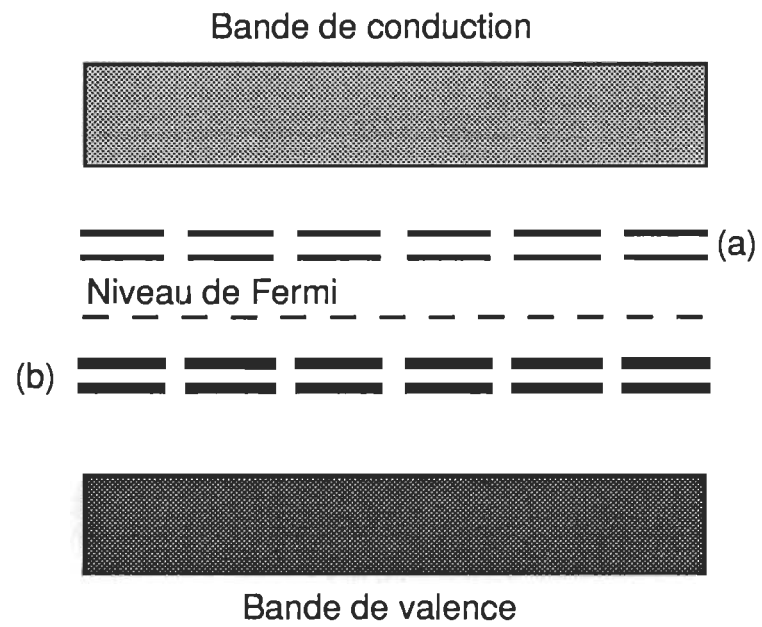


Figure. 2.8: Position des niveaux de pièges profonds vis-à-vis le niveau de Fermi dans la bande interdite.

a: Pièges de trous.

b: Pièges d'électrons.

est difficile de parler d'échange thermique à température ambiante. De plus, comme le temps de piégeage des charges est relativement grand par rapport à celui d'un piège peu profond, les pièges profonds jouent le rôle de centres recombinants. Par exemple, dans un semi-conducteur de type n, un piège profond de trous provoque la recombinaison électron-trou lorsqu'il piège un électron.

2.4 Distribution des pièges dans les semi-conducteurs

Plusieurs méthodes expérimentales ont été développées pour déterminer les paramètres qui caractérisent les pièges. Il s'agit là du niveau d'énergie, de la densité et de la distribution des pièges dans la bande interdite. Le courant limité par la charge d'espace, S.C.L.C. (Sussman, 1967; Campos, 1972; Gould, 1985), le courant stimulé thermiquement, T.S.C. (Campos & Mergulhao, 1980; Takamori & Just, 1990) et la mesure du courant en fonction de la température (Corker & Lundström, 1978; Inganäs & Lundström, 1981) représentent les plus importantes méthodes utilisées jusqu'à date. La méthode du S.C.L.C. nécessite une grande échelle de tension; elle distingue entre les différents types de distribution des pièges sans nous informer sur la nature physique des pièges. Son application, aux semi-conducteurs organiques, est limitée par la petite échelle de tensions que nécessitent ces semi-conducteurs. Celle du T.S.C. nécessite l'exploration d'une grande échelle de température; elle distingue entre les pièges peu

profonds et profonds sans confirmer le type de la distribution des pièges. La mesure du courant en fonction de la température ne nécessite pas de tension, ni de grande échelle de température; elle fournit autant d'informations que les précédentes. Par conséquent, elle constitue l'outil idéal pour l'étude des pièges dans les semi-conducteurs organiques. Toutefois, elle nécessite, comme toute autre méthode, l'appui de celles citées ci-haut pour toute confirmation de faits observés. Dans les cristaux réguliers, les niveaux d'énergie des pièges sont discrets, tandis que dans les cristaux amorphes et polycristallins, les niveaux d'énergie des pièges sont distribués selon certaines fonctions de distribution qui sont attribuées au désordre intrinsèque du réseau cristallin. Les fonctions de distribution sont quasi continues, elles suivent une forme exponentielle ou gaussienne. Dans la section qui suit, nous limiterons l'étude aux distributions discrète et exponentielle.

2.4.1 Distribution discrète

La figure. 2.9 présente une distribution discrète de pièges dans la B.I. d'un semi-conducteur. Cette distribution consiste en la localisation des niveaux d'énergie de pièges dans des états discrets. Elle est caractérisée par les deux paramètres suivants: la densité des pièges N_t et le niveau d'énergie E_t . La distribution discrète est attribuée à la présence d'impuretés chimiques dans le semi-conducteur. La fonction de distribution des pièges est donnée

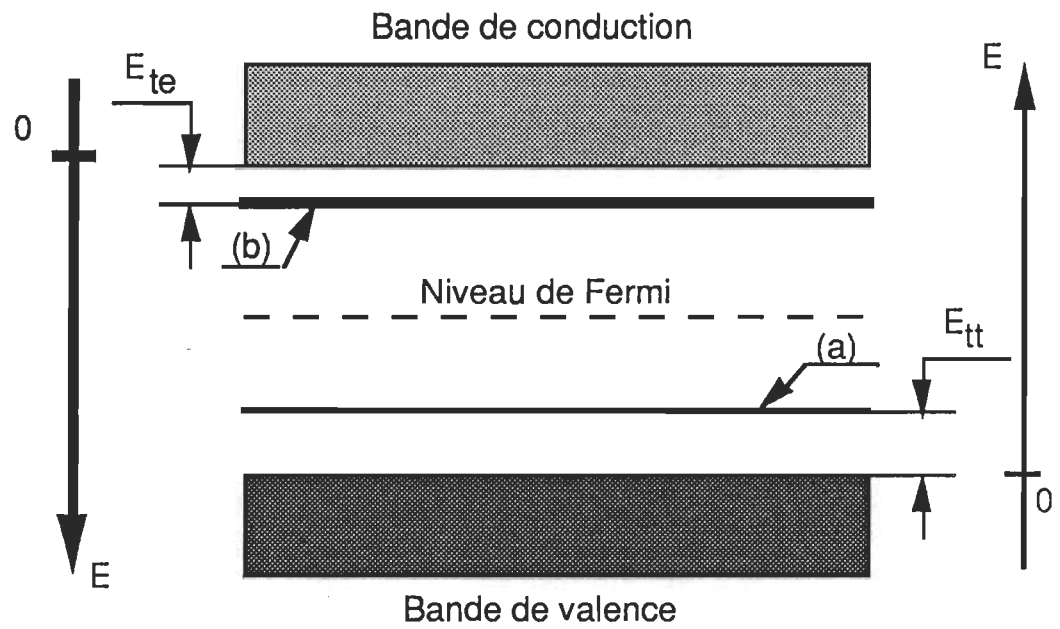


Figure. 2.9: Distribution discrète de pièges.

a: Pièges de trous.

b: Pièges d'électrons.

par l'expression suivante (Kao & Hwang, 1981):

$$H(E_t) = N_t \cdot \delta(E - E_t) \quad 2-1$$

2.4.2 Distribution exponentielle

Une distribution exponentielle de pièges est caractérisée par la présence quasi continue de niveaux d'énergie des pièges à chaque niveau d'énergie de la B.I. (voir figure. 2.10). Cette distribution a été proposée par Rose en 1955 et revue par Helfrich & Mark en 1962. Elle est caractérisée par les deux paramètres suivants: la densité des pièges N_t et la température caractéristique T_c . La distribution exponentielle est attribuée à la présence d'imperfections dans la structure cristalline. La fonction de distribution des pièges est quasi continue; elle est donnée par l'expression suivante (Kao & Hwang, 1981):

$$H'(E) = \frac{N_t}{k.T_c} \cdot e^{-\frac{E}{k.T_c}} \quad 2-2$$

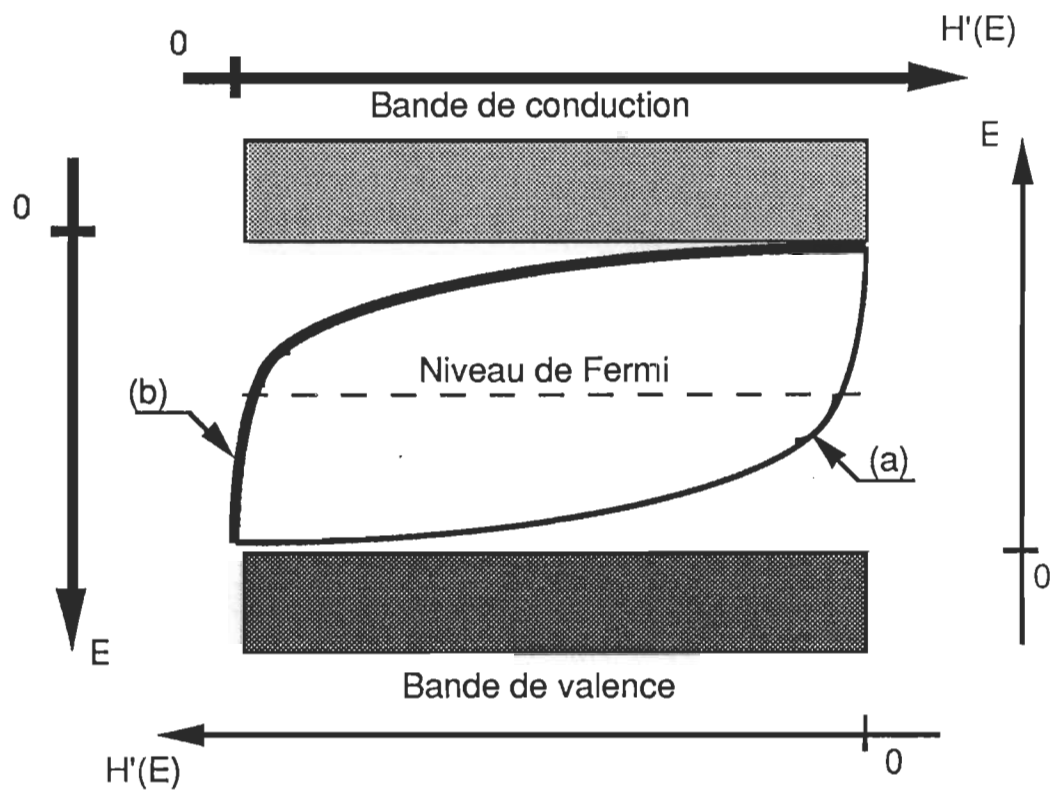


Figure. 2.10: Distribution exponentielle de pièges.

a: Pièges de trous.

b: Pièges d'électrons.

CHAPITRE 3

MATÉRIELS ET MÉTHODES

3.1 Préparation des échantillons

La fabrication des cellules photovoltaïques de type Al | Chl_a | Ag est une procédure bien établie qui passe par deux étapes différentes. La principale étape est la préparation de la solution de Chl_a microcristalline, la seconde est l'évaporation d'électrodes métalliques. La chlorophylle a est fournie par la compagnie SIGMA, St. Louis (USA); elle est scellée dans des ampoules sous une atmosphère d'argon. Le solvant est fourni par la compagnie ALDRICH, Wisconsin (USA). Dans la phase principale, on dissout avec précaution une masse d'un milligramme de Chl_a dans un ballon jaugé qui contient 10 ml d'iso-octane. Ensuite, on place le ballon dans un bain à ultra-sons afin d'activer la dissolution de la Chl_a. La température du ballon est maintenue à environ 10°C, par l'ajout continu de glace, afin d'éviter la dissolution des microcristaux de Chl_a. Après une heure de sonication, l'absorbance à 740 nm (forme microcristalline de la Chl_a) devient significative par rapport à celle de 660 nm (forme monomérique de la Chl_a). Lorsque le rapport des deux absorbances, soit A_{740}/A_{660} , est supérieur à 4, la solution de Chl_a est jugée convenable pour l'électrodéposition. Dans la seconde phase, on place une lamelle de verre dans un évaporateur DENTON DV 502 A de type "*Sputtering*", Cherry Hill (USA). Lorsque le vide atteint la valeur de 10^{-6} mbar, on évapore

sur cette lamelle une électrode d'aluminium jusqu'à ce qu'on atteigne une transparence d'environ 25%. Au moment de l'évaporation, la mesure de l'épaisseur s'effectue à l'aide d'un senseur (cristal en quartz) qui est relié à un contrôleur "thickness monitor " MAXTEK de type TM-100, Californie (USA). Ensuite, on plonge la lamelle dans la cellule d'électrodéposition qui est remplie de solution de CH_3I (Kassi, 1989). Lorsqu'on applique un champ électrique de $3 \cdot 10^5$ V/m durant un laps de temps qui varie de 3 à 5 mn, les microcristaux de CH_3I , chargés positivement, vont se déposer sur l'électrode d'aluminium. Il est important de noter que l'électrode d'aluminium constitue la cathode et que l'anode est une électrode en acier inoxydable. Le modèle de la source de tension est le NIMPAC 105, elle est conçue par VELONEX, Californie (USA). La technique d'électrodéposition permet d'obtenir des films homogènes et épais. Dans la majorité des cas, les films de CH_3I ont une épaisseur d'environ 3000 Å. On achève la fabrication des cellules photovoltaïques par l'évaporation d'une électrode d'argent au-dessus du film de CH_3I . Cette évaporation est faite par chauffage dans un évaporateur EDWARDS, Montréal (CANADA). L'électrode a une transparence d'environ 25% (voir figure. 3.1). Les conditions d'évaporation sont semblables à celles décrites précédemment.

3.2 Système de mesure

Le système de mesure, tel que présenté sur la figure. 3.2, est principalement constitué d'un bain thermostaté et d'un électromètre digital.

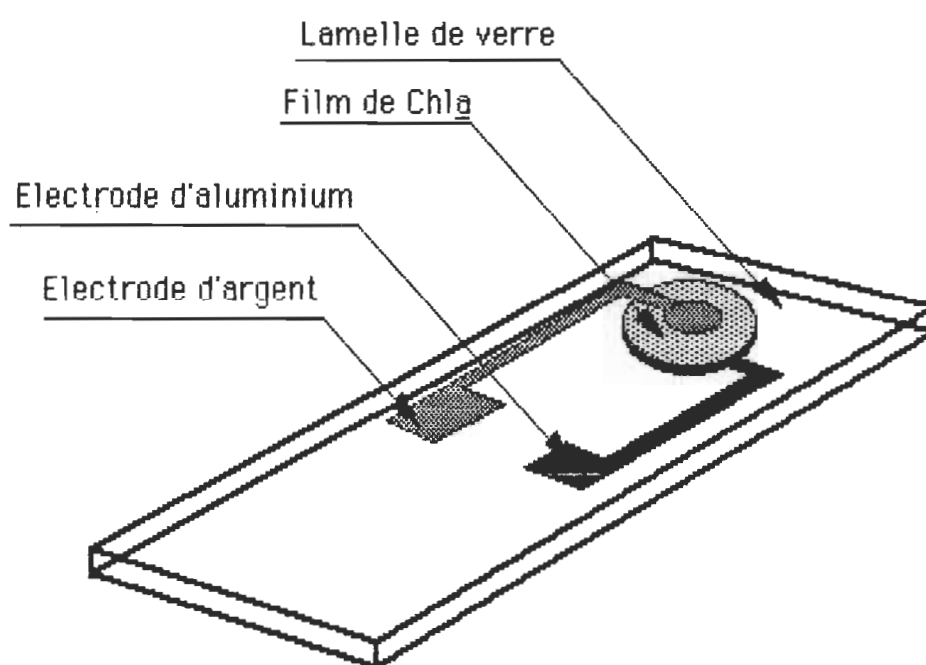


Figure. 3.1: Vue de dessus d'une cellule photovoltaïque de type Al | Chl_a | Ag.

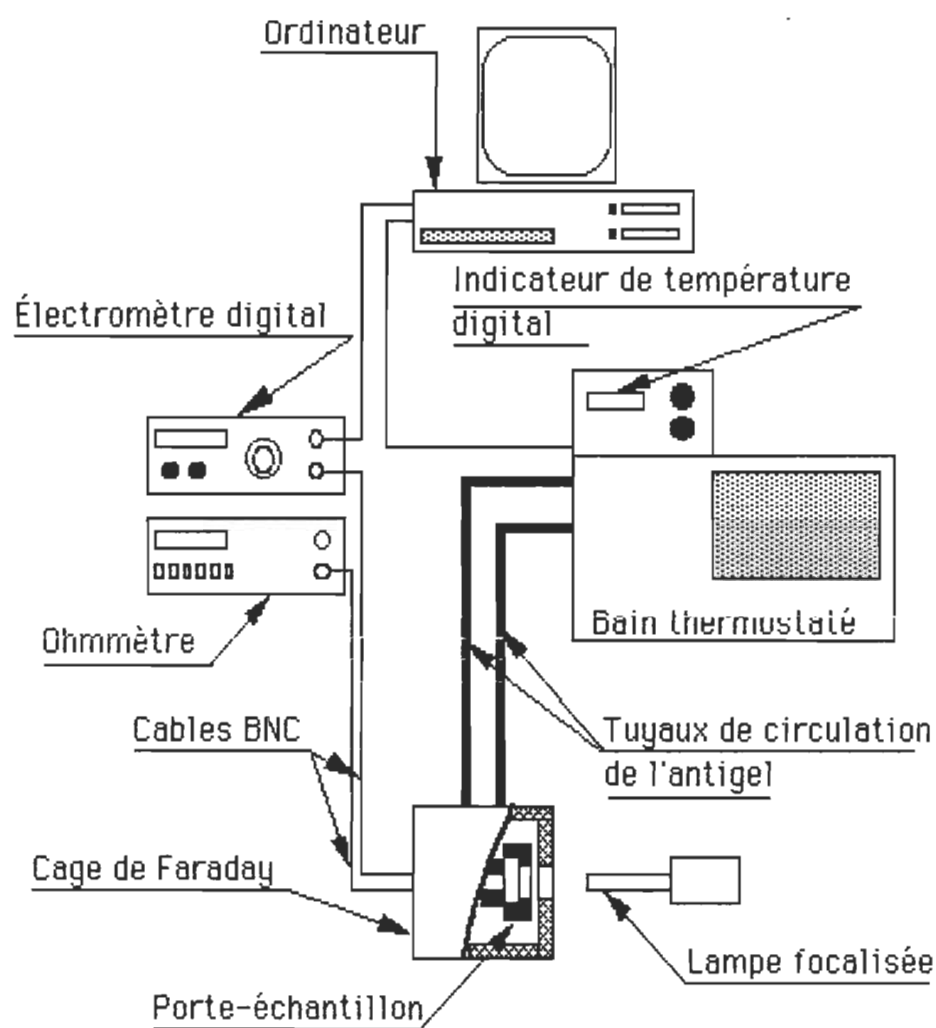


Figure. 3.2: Vue éclatée du système de mesure.

Le bain thermostaté, dont le modèle est le RTE-4DD, est fabriqué par la compagnie NESLAB, Etobicoke (CANADA). Il présente une gamme de température qui s'étend de -25°C à $+100^{\circ}\text{C}$ avec une précision de $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ à température fixe. L'électromètre digital de type 616 est fabriqué par la compagnie KEITHLEY, Taunton (USA). Il présente plusieurs modes, parmi lesquels on cite les modes courant (fast) et tension (normal). Il est adéquat pour les mesures de faible courant surtout de l'ordre du nanoampère. Les cellules sont placées dans une cage de FARADAY isolée thermiquement. La variation de la température se fait par l'intermédiaire d'un antigel standard, qui circule dans des tuyaux de plastique, isolés thermiquement, entre la cage de FARADAY et le bain thermostaté. La lecture de température du bain est donnée par un thermocouple qui est plongé dans le réservoir du liquide antigel; cette lecture est vérifiée par celle d'une résistance de type R.T.D. (Resistor Temperature Detector) placée dans la cage de FARADAY. La cellule photovoltaïque est éclairée à l'aide d'une lampe au quartz-halogène ayant une puissance de 1.3 mW. Le choix des longueurs d'onde est fait à l'aide de deux filtres interférentiels, centrés à 680 et 740 nm, ayant une bande passante de 10 nm. Ils sont fournis par Ditric Optics, Hudson (USA). La puissance des faisceaux lumineux sortant des filtres est respectivement de $33\text{ }\mu\text{W}$ à 740 nm et de $29,8\text{ }\mu\text{W}$ à 680 nm.

Le nombre total de cellules photovoltaïques que nous avons fabriquées au cours de notre étude est d'environ soixante. Quant au nombre utilisé pour chaque série d'expérience, il est toujours supérieur ou égal à six. Ainsi, la reproductibilité de nos résultats expérimentaux se situe à l'intérieur de l'erreur expérimentale qui est de l'ordre de 5%.

CHAPITRE 4

RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.1 Effet photovoltaïque des cellules Al | Chla | Ag

Pour effectuer une mesure de photoconductivité, il est nécessaire de placer l'échantillon entre deux électrodes métalliques semblables. Ce *sandwich* génère un photocourant lorsqu'il est soumis à une excitation lumineuse et à une tension électrique externe. Cependant, une mesure photovoltaïque nécessite seulement une excitation lumineuse, la tension étant intrinsèque au *sandwich* puisque l'échantillon est placé entre deux électrodes différentes qui ont des fonctions de travail convenables. Dans les deux cas, le photocourant est une fonction de l'intensité lumineuse, de la longueur d'onde de la lumière, de la tension appliquée et de la température.

En mode photovoltaïque, la mesure du photocourant en fonction de la longueur d'onde de la lumière constitue un spectre d'action. Lorsqu'on éclaire la cellule du côté de l'aluminium, on obtient un spectre d'action qui reproduit la forme du spectre d'absorption de la Chla (voir figure. 4.1). Cependant, le spectre d'action, qui correspond à une illumination du côté de l'argent, reproduit la forme inverse du spectre d'absorption de la Chla (Dodelet et al., 1979). Ce comportement est dû à la présence d'une région photoactive dans la cellule Al | Chla | Ag, qui se situe exactement à l'interface Al | Chla. La formation de cette région se limite à une certaine catégorie de métaux, leurs

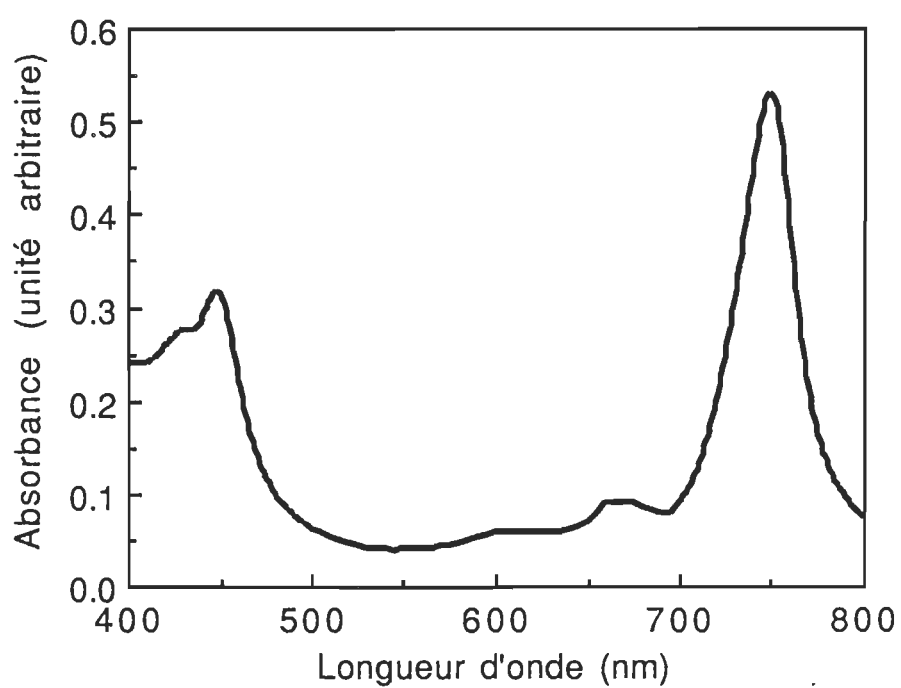
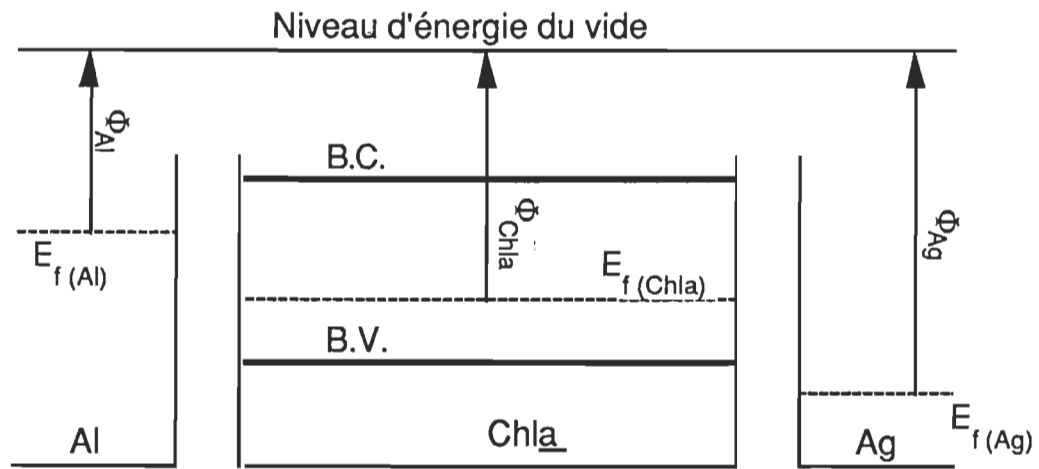


Figure. 4.1: Spectre d'absorption de la Chla dissoute dans de l'iso-octane selon la proportion de 5 mg dans 30 ml.

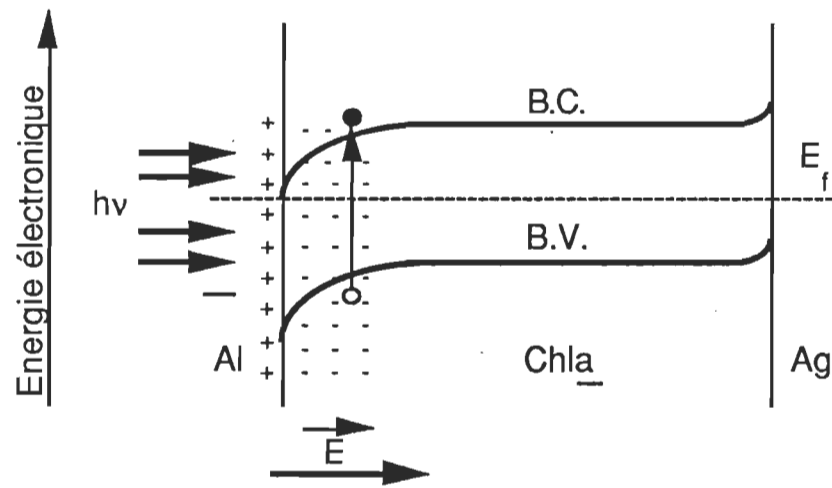
fonctions de travail étant toujours petites par rapport à celle de la Chl_a (Tang & Albrecht, 1975).

La courbe courant-tension reflète également la présence de la région photoactive dans la cellule $\text{Al} | \text{Chl}_a | \text{Ag}$. En effet, lorsque la valeur de la tension appliquée est inférieure à 2 volts, le courant suit une fonction exponentielle de la tension appliquée V . Cette dépendance est semblable à celle observée pour des cellules photovoltaïques à base d'autres pigments organiques (Ghosh & Feng, 1973; Tang & Albrecht, 1975; Kampas & Gouterman, 1977). L'analyse des courbes courant-tension et des spectres d'action indique que la région photoactive, présente à l'interface $\text{Al} | \text{Chl}_a$, est une barrière de type Schottky.

La fonction de travail de l'aluminium est inférieure à celle de l'argent, celle de la Chl_a est intermédiaire aux précédentes (voir figure. 4.2.a). Lorsqu'on forme les contacts $\text{Al} | \text{Chl}_a$ et $\text{Chl}_a | \text{Ag}$, il apparaît un déplacement de charges libres à travers ces contacts. Les électrons passent de l'aluminium au film de Chl_a et ensuite à l'argent, tandis que le passage des trous s'effectue dans le sens opposé. Le passage d'électrons et de trous, à l'interface $\text{Al} | \text{Chl}_a$, produit une zone de charge positive à la surface de l'aluminium et une autre de charge négative dans le film de Chl_a . Celui à l'interface $\text{Chl}_a | \text{Ag}$ produit seulement une zone de charge positive dans le film de Chl_a pour conserver sa neutralité (voir figure. 4.2.b). La zone de charge positive correspond à une accumulation des trous, tandis que celle de charge négative correspond à une accumulation d'électrons. Le champ



a: Avant le contact.



b: Après le contact.

Figure. 4.2: Diagramme énergétique d'une cellule photovoltaïque de type Al | Chl_a | Ag.

électrique, à l'interface Al | Chl_a, s'oppose à tout futur déplacement d'électrons et de trous afin d'établir un état d'équilibre. Ce dernier est atteint lorsque les courants d'électrons et de trous, dans les deux sens, sont faibles et égaux (Rhoderick, 1980; Mathieu, 1987).

La photogénération, dans les matériaux organiques, est un processus indirect puisque la lumière génère des excitons à la place des paires électron-trou. Ces excitons se dissocient en paires de charges selon différents mécanismes. Parmi ceux-ci on cite: l'interaction exciton (singlet, triplet)-exciton (singlet, triplet), l'interaction exciton-photon, l'interaction exciton-phonon, l'interaction exciton-défaut, l'interaction exciton-état de surface et l'interaction exciton-charge piégée. Lorsqu'on éclaire la cellule Al | Chl_a | Ag du côté de l'aluminium avec une lumière fortement absorbée, les excitons, générés à proximité de l'interface Al | Chl_a, se dissocient dans la barrière. Les paires électron-trou, qui sont immédiatement séparées par le champ électrique de la barrière, forment un photocourant. Cependant, lorsqu'on l'éclaire avec une lumière faiblement absorbée, les excitons sont générés loin de l'interface Al | Chl_a. Une partie d'excitons diffuse vers la barrière, tandis que le reste, qui ne diffuse pas vers la barrière, va relaxer à l'état fondamental (la recombinaison des paires électron-trou). Le champ électrique de la barrière ne sépare que les paires électron-trou qui résultent de la dissociation des excitons dans la barrière. Par conséquent, la cellule génère un photocourant de moindre importance par rapport au précédent. Ce modèle, qui est valide pour des cellules photovoltaïques ayant d'autres pigments,

explique bien les formes obtenues des spectres d'action du côté de l'aluminium et de l'argent (Khelifi et *al.*, 1985).

4.2 Propriétés en obscurité des cellules Al | Chl_a | Ag

4.2.1 Courant d'obscurité

La cellule Al | Chl_a | Ag génère en obscurité un courant de l'ordre du nanoampère, qui diminue dans le temps. Lorsque la cellule est fraîche, elle génère un courant d'obscurité d'environ 2 nA. Le courant diminue et se stabilise à environ 0.9 nA après une attente de deux heures. Ce phénomène de vieillissement est attribuable à la dégradation des électrodes, surtout celle de l'aluminium où il y a formation d'une couche isolante d'oxyde d'aluminium Al₂O₃ et/ou d'hydroxyde d'aluminium [Al(OH)₃]. En effet, l'apparition de la couche d'oxyde à l'interface Al | Chl_a modifie sa barrière de potentiel ainsi que le mécanisme de conduction des charges. De plus, la structure de l'interface devient Métal | Oxyde | Semi-conducteur plutôt que Métal | Semi-conducteur. Enfin, l'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde rend difficile le déplacement des charges à travers le contact Al | Chl_a.

La cellule génère également une tension d'obscurité qui ne présente pas autant de diminution dans le temps que le courant, son ordre de grandeur varie entre 250 mV et 500 mV.

Lorsqu'on relie la cellule à une résistance externe variable, le courant d'obscurité diminue en fonction de l'augmentation de la résistance externe. La diminution du courant devient significative à partir de 20 M Ω . En conséquence, la résistance interne de la cellule est très élevée; son ordre de grandeur varie entre 20 M Ω et 100 M Ω .

4.3 Effet de la température sur les propriétés en obscurité des cellules Al | Chla | Ag

4.3.1 Courant d'obscurité

4.3.1.1 Cas de distribution discrète de pièges

La génération thermique est un moyen efficace pour créer des charges libres en obscurité. La génération bande à bande ne peut être considérée comme une source principale puisque $kT \ll E_g$. La source de génération des charges se situe alors au niveau des pièges qui sont distribués selon différentes manières dans la B.I. Les pièges d'électrons, distribués à proximité de la B.C., effectuent un échange thermique avec la B.C.. Cependant, ceux situés au-dessous de la limite du niveau de Fermi d'électrons n'effectuent pas d'échange thermique. Il est important de souligner qu'il en est de même pour les pièges de trous. Lorsqu'on chauffe la cellule, il résulte le départ d'électrons à partir des pièges qui sont balayés par le déplacement

de la limite du niveau de Fermi d'électrons. Parmi les électrons qui arrivent à la B.C., une partie reste libre dans la B.C. et une autre retourne aux pièges. À l'équilibre, le taux de génération est égal à celui de piégeage; cette égalité se traduit par l'équation suivante:

$$(N_t - n) \cdot \nu \cdot e^{-\frac{\Delta E}{k.T}} = s_n V_{th} n^2 \quad 4-1$$

Compte tenu de la validité de l'approximation suivante: $N_t \gg n$, l'expression (4-1) s'écrit:

$$n = \left(\frac{N_t \cdot \nu}{s_n V_{th}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{\Delta E}{2.k.T}} \quad 4-2$$

L'expression du courant d'obscurité s'écrit :

$$I = q \cdot \mu \cdot E \cdot \left(\frac{N_t \cdot \nu}{s_n V_{th}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{\Delta E}{2.k.T}} \quad 4-3$$

En écrivant l'équation (4-3) sous la forme $\ln(I)$ en fonction de $1/T$, nous déterminons l'énergie d'activation ΔE et la densité des pièges N_t en connaissant μ , ν et s_n .

$$\ln(I) = \ln \left[q \cdot \mu \cdot E \cdot \left(\frac{N_t \cdot v}{s_n V_{th}} \right)^{\frac{1}{2}} \right] - \frac{\Delta E}{2 \cdot k \cdot T} \quad 4-4$$

4.3.2 Résultats

La mesure du courant d'obscurité en fonction de la température s'effectue en trois étapes sur des cellules photovoltaïques du type Al | CH_3NH_2 | Ag dont les films ont environ 3000 Å d'épaisseur.

4.3.2.1 Étape N°1

Considérons une cellule à température ambiante dont le courant d'obscurité est stable. La présente étape consiste à refroidir la cellule de +20°C à -20°C. Le refroidissement de la cellule s'effectue selon les modes discontinu et continu. En mode discontinu, la valeur du courant est prise après avoir maintenu la température pendant une dizaine de minutes et plus. Par contre, en mode continu, la valeur du courant est prise de manière continue pendant la diminution de la température. Dans les deux cas, les résultats ont la même tendance et sont identiques à 5% près (voir table. 4.3). Les résultats obtenus des différentes cellules photovoltaïques gardent toujours la même tendance, toutefois, l'ordre de grandeur des valeurs du courant varie d'une cellule à l'autre. Il est important de noter que le taux de refroidissement (la vitesse de refroidissement) n'est pas constant, cette

T(°C)	I(A)	1000/T(K)	Ln(I)
+20	1.043 ·10 ⁻⁹	3.412	-20.68
+18	8.560 ·10 ⁻¹⁰	3.436	-20.87
+16	7.150 ·10 ⁻¹⁰	3.460	-21.05
+14	6.070 ·10 ⁻¹⁰	3.484	-21.22
+12	5.140 ·10 ⁻¹⁰	3.508	-21.38
+10	4.380 ·10 ⁻¹⁰	3.533	-21.54
+ 8	3.760 ·10 ⁻¹⁰	3.558	-21.70
+ 6	3.190 ·10 ⁻¹⁰	3.584	-21.86
+ 4	2.710 ·10 ⁻¹⁰	3.610	-22.02
+ 2	2.360 ·10 ⁻¹⁰	3.636	-22.16
0	2.070 ·10 ⁻¹⁰	3.663	-22.29
- 2	1.769 ·10 ⁻¹⁰	3.690	-22.45
- 4	1.518 ·10 ⁻¹⁰	3.717	-22.60
- 6	1.328 ·10 ⁻¹⁰	3.745	-22.74
- 8	1.167 ·10 ⁻¹⁰	3.773	-22.87
-10	9.950 ·10 ⁻¹¹	3.802	-23.03
-12	8.690 ·10 ⁻¹¹	3.831	-23.16
-14	7.740 ·10 ⁻¹¹	3.861	-23.28
-16	6.830 ·10 ⁻¹¹	3.891	-23.40
-18	6.280 ·10 ⁻¹¹	3.921	-23.49
-20	5.740 ·10 ⁻¹¹	3.952	-23.58

Table. 4.3: Variation du courant d'obscurité (I) en fonction de la température pour une cellule refroidie de +20°C à -20°C.

observation expérimentale est une contrainte que nous impose le bain thermostaté.

Le rapport défini par $R_1 = [I(+20^\circ\text{C})/I(-20^\circ\text{C})]$ est de 18; il indique une diminution de courant en fonction de la température. Comparée à la diminution du courant dans le temps, cette diminution est effectivement due à la température et non au vieillissement de la cellule. La figure. 4.4 montre la courbe de $\ln(I)$ en fonction de $1/T$. Dans la mesure où on la considère comme une droite, le calcul de la pente, selon l'équation (4-4), donne une énergie d'activation de 0.45 ± 0.05 eV. La quantité définie par $[\mu.(N_t.v/s_n)^{1/2}]$ représente l'intercepte de la courbe avec l'axe $\ln(I)$. En tenant compte de la valeur du champ électrique $E = 1.66 \cdot 10^5$ V/cm et de la vitesse thermique $v_{th} = 10^7$ cm/s (Mathieu, 1987), le calcul de $[\mu.(N_t.v/s_n)^{1/2}]$ donne une valeur de $1.042 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{1/2} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{3/2}$. Cependant, lorsqu'on considère que la courbe est composée de deux droites (voir figure. 4.5), le calcul donne pour la droite (a) une énergie d'activation de 0.36 eV et une constante $[\mu.(N_t.v/s_n)^{1/2}] = 1.10 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{1/2} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{3/2}$, tandis que pour la droite (b), on obtient une énergie d'activation de 0.54 eV et une constante $[\mu.(N_t.v/s_n)^{1/2}] = 2.80 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{1/2} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{3/2}$. La température à laquelle on observe le changement de pente est d'environ 4°C . Il est important de souligner que la valeur d'énergie de 0.54 eV est à 0.09 eV au-dessus de 0.45 eV et que celle de 0.36 eV est à 0.09 eV au-dessous de 0.45 eV. La variation d'énergie est alors de l'ordre de l'incertitude du calcul de l'énergie d'activation. Par conséquent, on considère que l'énergie d'activation de 0.45 eV correspond à cette étape. Toutefois, il est à noter que

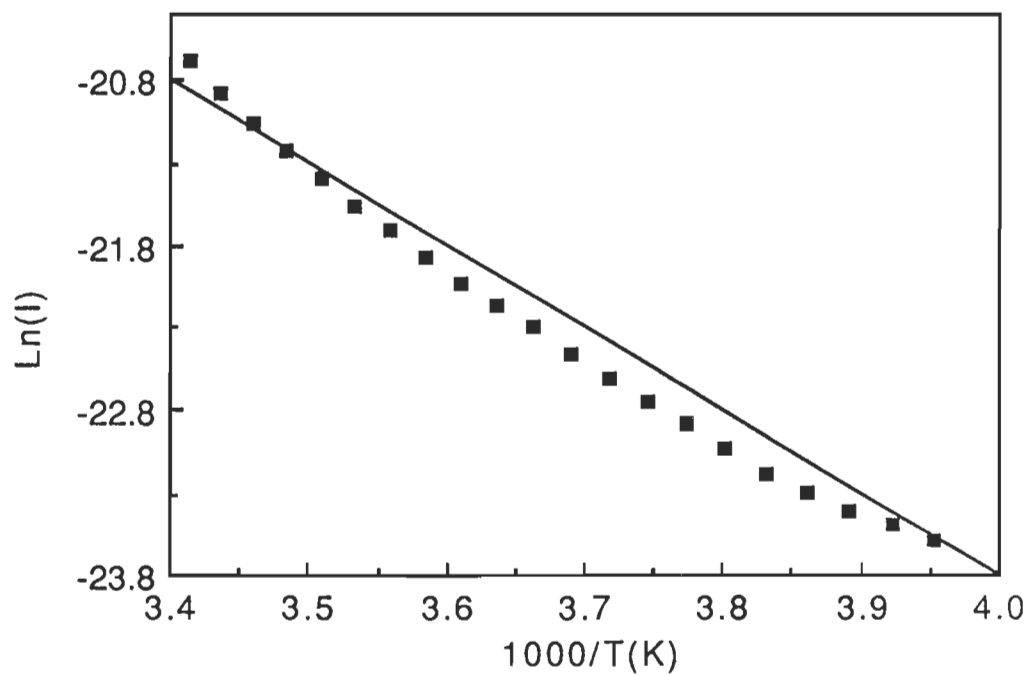


Figure. 4.4: Logarithme du courant d'obscurité $\text{Ln}(I)$ en fonction de l'inverse de la température pour une cellule refroidie de $+20^{\circ}\text{C}$ à -20°C ($\Delta E = +0.45 \text{ eV}$).

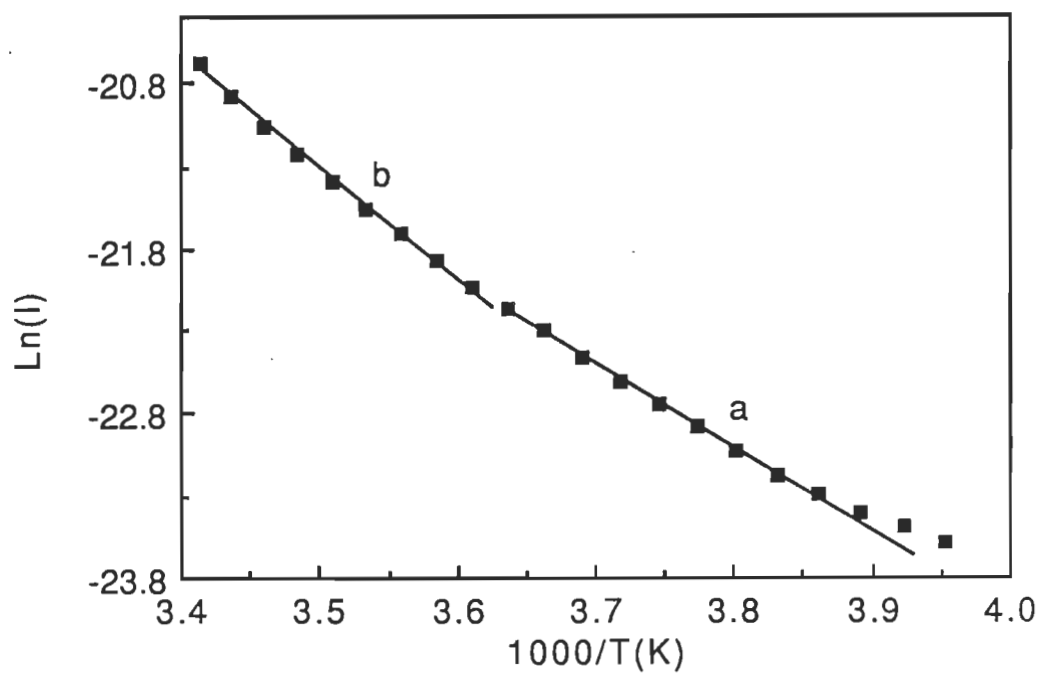


Figure. 4.5: Logarithme du courant d'obscurité $\text{Ln}(I)$ en fonction de l'inverse de la température pour une cellule refroidie de $+20^{\circ}\text{C}$ à -20°C ([a]: $\Delta E = +0.36$ eV, [b]: $\Delta E = +0.54$ eV).

la majorité des courbes $\ln(I)$ en fonction de $1/T$ présentent une tendance de perte de linéarité aux basses températures. Nous pensons que cette perte est due soit à une transition de phase du film de CH_3I ou à un remplissage de pièges ayant une distribution autre que discrète. Dans certains cas, cette perte de linéarité est attribuable à un mécanisme de conduction spécifique dont le *hopping* (Vidadi et *al.*, 1969).

4.3.2.2 Étape N°2

Dans cette étape, on chauffe la cellule de -20°C à $+60^\circ\text{C}$ selon le mode continu, et on opère de deux manières différentes sur deux cellules différentes. Dans la première, on illumine la cellule pendant une minute dans le but de remplir les pièges du film de CH_3I , la longueur d'onde choisie étant de 740 nm (lumière fortement absorbée). Ensuite, on laisse la cellule en obscurité pendant une heure afin de rétablir l'état d'équilibre. Dans la seconde, on laisse la cellule en obscurité pendant une heure dans le but d'établir un état d'équilibre semblable au précédent. Les résultats, obtenus des deux cellules, ont toujours la même tendance, ils sont identiques à 5% près. Les résultats, présentés à la table. 4.6, sont obtenus selon la première manière.

Le rapport défini par $R_2 = [I(+60^\circ\text{C})/I(-20^\circ\text{C})]$ est de 180; il indique une augmentation de courant en fonction de la température qui est en partie régie par un phénomène de dépiégeage. Le rapport défini par $R_3 = [I(+20^\circ\text{C})/I(-20^\circ\text{C})]$

T(°C)	I(A)	1000/T(K)	Ln(I)
-20	$1.560 \cdot 10^{-11}$	3.952	-24.88
-15	$2.360 \cdot 10^{-11}$	3.875	-24.46
-10	$4.200 \cdot 10^{-11}$	3.802	-23.89
-5	$7.650 \cdot 10^{-11}$	3.731	-23.29
0	$1.470 \cdot 10^{-10}$	3.663	-22.64
+5	$2.840 \cdot 10^{-10}$	3.597	-21.98
+10	$4.150 \cdot 10^{-10}$	3.533	-21.00
+15	$4.400 \cdot 10^{-10}$	3.472	-21.54
+20	$4.640 \cdot 10^{-10}$	3.412	-21.49
+25	$4.800 \cdot 10^{-10}$	3.355	-21.45
+30	$6.020 \cdot 10^{-10}$	3.300	-21.23
+35	$7.760 \cdot 10^{-10}$	3.246	-20.97
+40	$9.780 \cdot 10^{-10}$	3.194	-20.74
+45	$1.323 \cdot 10^{-9}$	3.144	-20.44
+50	$1.743 \cdot 10^{-9}$	3.095	-20.16
+55	$2.230 \cdot 10^{-9}$	3.048	-19.92
+60	$2.980 \cdot 10^{-9}$	3.003	-19.63

Table. 4.6: Variation du courant d'obscurité (I) en fonction de la température pour une cellule réchauffée de -20°C à +60°C.

est de 36, il est le double de R_1 . Comme R_1 et R_3 caractérisent respectivement un refroidissement et un chauffage entre $+20^\circ\text{C}$ et -20°C , l'inégalité entre R_1 et R_3 est attribuable soit à l'inégalité des taux de refroidissement et de chauffage ou à la transition de phase du film de ChIa . En considérant l'hypothèse de la transition de phase, l'inégalité des rapports résulte du fait que chaque rapport caractérise une phase spécifique. Le rapport R_3 caractérise alors la nouvelle phase du film de ChIa , tandis que R_1 caractérise sa phase initiale. Le rapport défini par $R_4 = [I(+60^\circ\text{C})/I(+20^\circ\text{C})]$ est de 6; il indique une augmentation de courant en fonction de la température qui est également régie par un phénomène de dépiégeage. Le produit défini par $R_3 \cdot R_4$ doit être égal à R_2 , mais ceci ne s'avère pas le cas puisqu'il est de 216. Ce résultat indique une chute de courant qui se situe entre $+10^\circ\text{C}$ et $+20^\circ\text{C}$ sur l'échelle de la température. La courbe $\ln(I)$ en fonction de $1/T$ est alors composée de deux droites qui ont des pentes différentes (voir figure. 4.7). Le calcul, selon l'équation (4-4), donne pour la droite (c) une énergie d'activation de 0.70 ± 0.05 eV et une constante $[\mu \cdot (N_t \cdot v / s_n)^{1/2}] = 1.33 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{1/2} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{3/2}$, tandis que pour la droite (d), on obtient une énergie d'activation de 0.40 ± 0.05 eV et une constante $[\mu \cdot (N_t \cdot v / s_n)^{1/2}] = 7.30 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{1/2} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{3/2}$. Il est à noter que la linéarité de la droite (c) s'arrête à $+10^\circ\text{C}$ sur l'échelle de la température et qu'elle reprend à partir de $+20^\circ\text{C}$ selon la droite (d). La courbe présente alors un comportement non linéaire qui couvre la région comprise entre $+10^\circ\text{C}$ et $+20^\circ\text{C}$ sur l'échelle de la température. En considérant que le film subit une transition de phase pendant le refroidissement, la température $T = +10^\circ\text{C}$

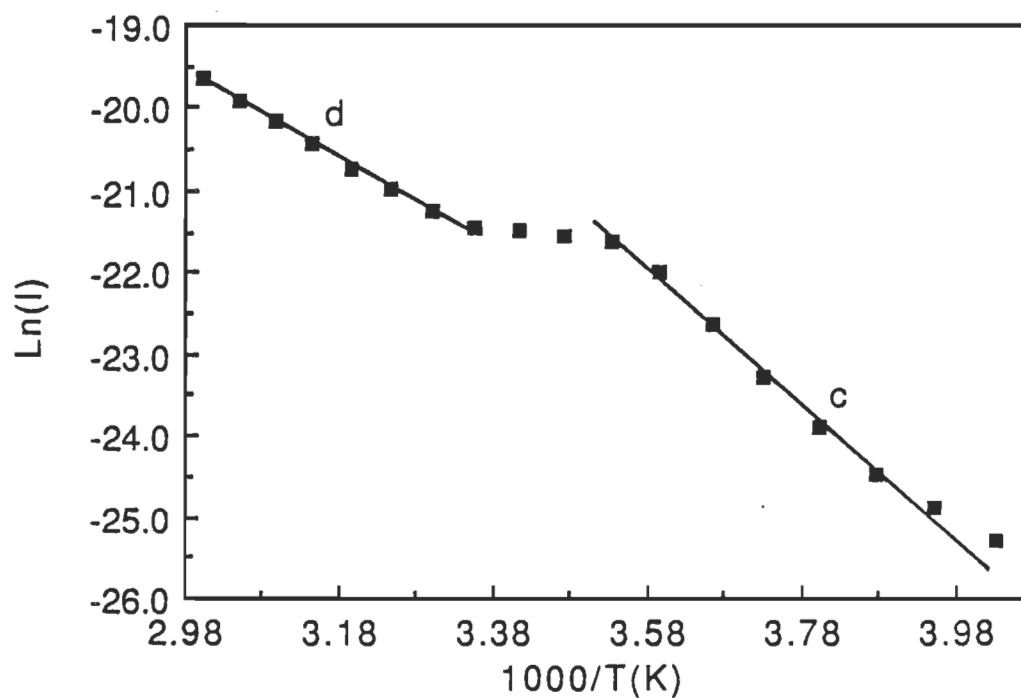


Figure. 4.7: Logarithme du courant d'obscurité $\ln(I)$ en fonction de l'inverse de la température pour une cellule réchauffée de -20°C à $+60^{\circ}\text{C}$ ([c]: $\Delta E = +0.70$ eV, [d]: $\Delta E = +0.40$ eV).

représente le point de départ du retour à la phase initiale, alors que $T=+20^{\circ}\text{C}$ représente la limite à laquelle la transformation se complète. Il est à noter que l'hypothèse d'un remplissage de pièges ayant une distribution non discrète ne concorde pas avec le résultat de cette étape.

4.3.2.3 Étape N°3

Il est important ici de mentionner que cette présente étape n'a aucun lien direct avec les étapes précédentes. Après avoir maintenu la cellule pendant une heure à la température ambiante, elle est chauffée jusqu'à $+60^{\circ}\text{C}$ selon les modes continu et discontinu. Les résultats ont la même tendance, ils sont identiques à 5% près. Les résultats, présentés à la table. 4.8, sont obtenus à partir de la cellule utilisée dans l'étape N°2.

Le rapport défini par $R_5=[I(+60^{\circ}\text{C})/I(+25^{\circ}\text{C})]$ est de 6; il indique une augmentation de courant qui est régie par un phénomène de dépiégeage. Ce rapport est égal à R_4 . L'égalité indique que l'augmentation de courant est indépendante des changements que subit le film lors des étapes précédentes. En effet, même si la cellule est refroidie de $+20^{\circ}\text{C}$ à -20°C puis réchauffée de -20°C à $+60^{\circ}\text{C}$, l'augmentation de courant entre $+20^{\circ}\text{C}$ et $+60^{\circ}\text{C}$ suit toujours la même tendance que si elle est seulement chauffée de $+20^{\circ}\text{C}$ à $+60^{\circ}\text{C}$. Il est important de noter que le film de CH_3I ne subit aucune transformation pendant le chauffage et même à $+60^{\circ}\text{C}$. La figure. 4.9 présente la courbe de $\ln(I)$ en fonction de $1/T$ que nous considérons comme une droite. Le calcul, selon

T(°C)	I(A)	1000/T(K)	Ln(I)
+25	$6.920 \cdot 10^{-10}$	3.355	-21.09
+30	$9.470 \cdot 10^{-10}$	3.300	-20.77
+35	$1.295 \cdot 10^{-9}$	3.246	-20.46
+40	$1.638 \cdot 10^{-9}$	3.194	-20.22
+45	$2.140 \cdot 10^{-9}$	3.144	-19.96
+50	$2.790 \cdot 10^{-9}$	3.095	-19.69
+55	$3.420 \cdot 10^{-9}$	3.048	-19.49
+60	$4.170 \cdot 10^{-9}$	3.003	-19.29

Table. 4.8: Variation du courant d'obscurité (I) en fonction de la température pour une cellule chauffée de +25°C à +60°C.

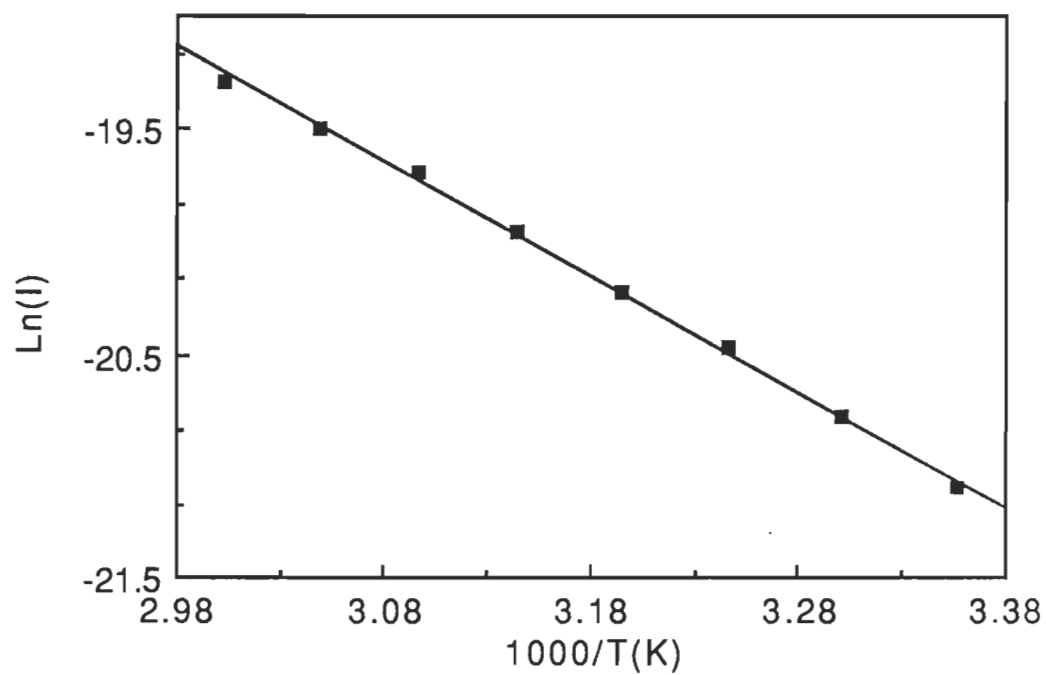


Figure. 4.9: Logarithme du courant d'obscurité $\text{Ln}(I)$ en fonction de l'inverse de la température pour une cellule chauffée de $+25^{\circ}\text{C}$ à $+60^{\circ}\text{C}$ ($\Delta E = +0.45 \text{ eV}$).

l'équation (4-4), donne une énergie d'activation de 0.45 ± 0.05 eV et une constante $[\mu.(N_t.v/s_n)^{1/2}]=2.35 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{1/2} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{3/2}$.

4.3.3 Discussion

L'énergie d'activation des cellules Al | Chl_a | Ag dépend fortement de la manière avec laquelle on varie la température. Elle est de 0.45 eV pour un refroidissement entre +20°C et -20°C et de 0.70 eV pour un chauffage entre -20°C et +20°C. Elle est également de 0.45 eV pour un chauffage entre +20°C et +60°C. Corker & Lundström, (1978) ont également observé ce comportement sur les cellules Cr | Chl_a | Hg, ces dernières ayant des films d'environ 3000 Å d'épaisseur. L'énergie d'activation, calculée par ces mêmes auteurs, est de 0.37 eV pour une diminution de température et de 0.68 eV pour l'augmentation. Il est clair que ces valeurs d'énergie sont comparables aux nôtres. Ils ont calculé de faibles énergies d'activation pour les cellules Au | Chl_a | Hg. Elles sont de 0.38 eV pour une diminution de température et de 0.25 eV pour l'augmentation. La valeur d'énergie de 0.25 eV reflète la barrière présente dans la cellule Au | Chl_a | Hg, car elle représente la différence entre les fonctions de travail de l'or et du mercure. Celle de 0.68 eV ne représente pas la différence entre les fonctions de travail du chrome et du mercure, mais reflète une conduction activée thermiquement à travers la couche d'oxyde de chrome. Cette conduction prend place soit via un saut par-dessus la barrière des trous ou via des états localisés dans la couche d'oxyde à 0.68 eV au-

dessous de la B.V. de la ChIa . Inganäs & Lundström, (1981) ont observé un changement de pente dans la courbe $\ln(\sigma_{dc})$ en fonction de $1/T$ pour des cellules à base de ChIa . L'énergie d'activation, évaluée à des températures supérieures à -30°C , est de 0.5 eV, tandis que celle qui correspond à des températures inférieures à -30°C est supposée être plus importante que 0.5 eV. Ce comportement est attribuable à un effet de volume "*bulk effect*". Pour les cellules $\text{Al} | \text{ChIa} | \text{Ag}$, la valeur d'énergie de 0.45 eV est caractéristique du film de ChIa , par contre celle de 0.70 eV ne l'est pas. Cette dernière est le reflet soit d'une transition de phase du film de ChIa ou de l'inégalité des taux de refroidissement et de chauffage.

Lorsqu'on refroidit la cellule, la diminution de courant est régie en partie par un phénomène de piégeage. Le comportement non linéaire des courbes $\ln(I)$ en fonction de $1/T$ indique la transition de phase du film de ChIa . Le fait de laisser la cellule à -20°C pendant une heure favorise également ce changement. En tenant compte des résultats d'Inganäs & Lundström (1981), la température $T = -30^\circ\text{C}$ représente alors la limite où s'achève la transition de phase. Ainsi, pour des températures inférieures à -30°C , le film acquiert une structure caractérisée par une énergie d'activation plus grande que 0.50 eV, il est possible que ce soit celle de 0.70 eV. Il est à noter que le bain thermostaté ne nous permet pas d'atteindre -30°C pour confirmer ce résultat.

Lorsqu'on chauffe la cellule à partir de -20°C , l'augmentation de courant est en partie régie par un phénomène de dépiégeage. Le changement de pente et la chute de courant entre $+10^\circ\text{C}$ et $+20^\circ\text{C}$ indiquent la transition de phase

inverse du film de ChIa . Celle-ci prend place à partir de $+10^\circ\text{C}$ et s'achève à $+20^\circ\text{C}$. Lorsque la température atteint $+20^\circ\text{C}$, le film de ChIa retrouve sa structure initiale. Il est possible que le niveau d'énergie situé à 0.70 eV soit celui à 0.45 eV, le passage de l'un à l'autre est celui d'un changement de structure du film de ChIa . Lorsqu'on chauffe la cellule de $+20^\circ\text{C}$ à $+60^\circ\text{C}$, l'augmentation de courant est régie par un phénomène de dépiégeage.

4.4 Effet de la température sur les propriétés photoélectriques des cellules $\text{Al} | \text{ChIa} | \text{Ag}$

4.4.1 Photocourant

Le photocourant, généré par un photoconducteur inorganique qui ne contient ni pièges et ni centres de recombinaison, dépend seulement de l'intensité lumineuse du faisceau (Rose, 1951; Rose, 1966; Bube, 1967). Cependant, celui généré par un photoconducteur qui contient des pièges et des centres de recombinaison dépend de l'intensité lumineuse et de la température. La dépendance du photocourant par rapport à la température caractérise chaque type de distribution des pièges (Rose, 1951; Rose, 1966; Kao & Hwang, 1981). Il est alors important de connaître la nature de la dépendance du photocourant en fonction de la température pour chaque type de distribution de pièges.

4.4.1.1 Cas où il n'y a ni pièges, ni centres de recombinaison

La lumière génère des paires électron-trou. Seules les paires séparées par le champ électrique de la barrière forment le photocourant. Considérons l'expression de la densité d'électrons libres (Rose, 1951):

$$n = \left(\frac{f}{V_{th} s_n} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 4-5$$

L'expression du photocourant s'écrit:

$$I_{ph} \sim \left(\frac{f}{V_{th} s_n} \right)^{\frac{1}{2}} \quad 4-6$$

Le photocourant est une fonction de la racine carrée de l'intensité lumineuse, il ne dépend pas de la température.

4.4.1.2 Cas où il y a des pièges et des centres de recombinaison

Considérons que les paires électron-trou générées par la lumière suivent l'évolution suivante: les trous sont rapidement et complètement fixés sur la B.V., alors que les électrons sont distribués entre la B.C. et les états de piégeage. Une partie des électrons excités va éventuellement retourner aux

trous fixes, tandis que l'autre reste libre dans la B.C. La recombinaison dont on tient compte prend place seulement entre les électrons libres de la B.C. et les trous, celle entre les électrons piégés et les trous étant un événement rare.

4.4.1.2.1 Distribution discrète

Pour une distribution discrète de pièges d'électrons située à un niveau d'énergie E_t au-dessous de la B.C. et ayant une densité d'états N_t , l'expression de la densité d'électrons libres, à l'équilibre, s'écrit (Rose, 1951):

$$n = \frac{f}{V_{th} s_n n_p} \quad 4-7$$

Considérons le nombre de trous n_p donné par l'expression suivante:

$$n_p = n + n_t \quad 4-8$$

Le taux d'échange thermique, existant entre les électrons libres et ceux piégés, n'affecte pas l'expression (4-8), mais plutôt la constante de temps. Ainsi, nous considérons seulement la distribution des pièges qui s'étend au-dessous de la limite du niveau de Fermi. En supposant que la quantité n est petite par rapport à n_p , l'expression (4-8) s'écrit:

$$n_p \approx n_t = N_t \cdot e^{-\frac{(E_t - E_F)}{k.T}} \quad 4-9$$

Considérons la densité d'électrons dans la B.C. (Mathieu, 1987):

$$n = N_C \cdot e^{-\frac{(E_C - E_F)}{k.T}} \quad 4-10$$

L'expression de la densité d'électrons libres s'écrit:

$$n = \left[\left(\frac{N_C}{N_t} \right) \cdot \left(\frac{f}{V_{th} s_n} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{\Delta E_{ph}}{2 k.T}} \quad ; (\Delta E_{ph} = E_t - E_C) \quad 4-11$$

L'expression du photocourant s'écrit:

$$I_{ph} \sim \left[\left(\frac{N_C}{N_t} \right) \cdot \left(\frac{f}{V_{th} s_n} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-\frac{\Delta E_{ph}}{2 k.T}} \quad 4-12a$$

Le photocourant est une fonction de la racine carrée de l'intensité lumineuse et de l'exponentielle de l'inverse de la température. L'écriture de l'expression du photocourant sous la forme habituelle $\ln(I_{ph})$ en fonction de $1/T$ permet la détermination du niveau d'énergie des pièges et de leur densité.

$$\ln(I_{ph}) \sim \ln \left[\left(\frac{N_c}{N_t} \right) \cdot \left(\frac{r}{v_{th} s_n} \right) \right]^{\frac{1}{2}} - \frac{\Delta E_{ph}}{2 k.T}$$
4-12b

4.4.1.2.2 Distribution exponentielle

Soit une distribution exponentielle de pièges d'électrons caractérisée par une densité d'états N'_t et une température caractéristique T_c . En considérant que le taux d'échange thermique entre les électrons libres et ceux piégés n'affecte pas l'expression 4-8, la distribution des pièges qui s'étend au-dessous de la limite du niveau de Fermi est caractérisée par le système d'équations suivantes (Kao & Hwang, 1981):

$$f_n(E) = 1 \text{ pour } (-\infty < E < E_F)$$

et

$$f_n(E) = 0 \text{ pour } (E > E_F)$$
4-13

En considérant l'expression de la densité d'électrons dans la B.C., l'expression du nombre d'électrons piégés s'écrit (Rose, 1951):

$$n_t = N'_t \cdot \left(\frac{n}{N_c} \right) \left(\frac{T}{T_c} \right)$$
4-14

L'expression de la densité d'électrons libres s'écrit (Bube, 1967) :

$$n = \left(\frac{f}{V_{th} s_n N'_t} \right) \left(\frac{T_c}{T_c + T} \right) \cdot N_c \left(\frac{T}{T + T_c} \right) \quad 4-15$$

L'expression du photocourant s'écrit:

$$I_{ph} \sim \left(\frac{f}{V_{th} s_n N'_t} \right) \left(\frac{T_c}{T_c + T} \right) \cdot N_c \left(\frac{T}{T + T_c} \right) \quad 4-16$$

La dépendance du photocourant en fonction de l'intensité lumineuse est fonction de l'exposant $T_c/(T_c+T)$ qui pour $T=T_c$ atteint la valeur 1/2. Cependant, celle en fonction de la température n'est plus de caractère exponentiel, elle dépend de l'exposant $T/(T+T_c)$. Il est clair que la dépendance du logarithme du photocourant en fonction de l'inverse de la température est une fonction non linéaire.

4.4.2 Résultats

La mesure du photocourant en fonction de la température est faite selon trois étapes avec les longueurs d'onde suivantes: 680 nm et 740 nm. Le choix des deux longueurs d'onde permettra une comparaison entre l'effet de volume (680 nm) et celui de surface (740 nm). Ces étapes sont peu différentes de celles citées précédemment, donc nous nous limiterons seulement à citer les différences.

4.4.2.1 Étape N°1

Après avoir stabilisé la cellule à +20°C pendant une heure, on chauffe en obscurité jusqu'à +60°C. Une fois l'équilibre atteint, on éclaire la cellule avec une lumière monochromatique. La valeur du photocourant devient stable après une attente de 5 à 15 minutes. Il est important de noter que le film de Chla présente à cette température un spectre d'absorption identique à celui de +20°C. Cette étape consiste à refroidir la cellule de +60°C à -20°C. Les résultats sont obtenus en mode continu, ils sont donnés à la table. 4.10. La figure. 4.11 présente les courbes I_{ph} en fonction de T pour les deux longueurs d'onde suivantes: 680 nm et 740 nm. Ces courbes ne sont ni linéaires, ni exponentielles, mais chacune d'elles présente un minimum et un maximum.

Le rapport défini par $R_6 = [I_{ph(740)}(+40^\circ\text{C}) / I_{ph(740)}(-8^\circ\text{C})]$ est de 0.44, celui défini par $R_7 = [I_{ph(680)}(+44^\circ\text{C}) / I_{ph(680)}(-4^\circ\text{C})]$ est de 0.55. Ils indiquent une augmentation du photocourant en fonction de la diminution de la température. Habituellement, le photocourant d'une cellule conventionnelle diminue avec la température. En considérant le rapport R_6 , l'augmentation représente un gain de la valeur du photocourant à +40°C. Il en est de même si on considère R_7 . Le rapport défini par $R_8 = [I_{ph(740)}(-8^\circ\text{C}) / I_{ph(740)}(-20^\circ\text{C})]$ est de 1.4, celui défini par $R_9 = [I_{ph(680)}(-4^\circ\text{C}) / I_{ph(680)}(-20^\circ\text{C})]$ est de 1.2. Ils indiquent une diminution de photocourant en fonction de la température. Lorsqu'on considère le rapport R_8 , la diminution représente une perte du tiers de la

T(°C)	$I_{ph}(A)$ $\lambda=680 \text{ nm}$	$I_{ph}(A)$ $\lambda=740 \text{ nm}$	1000/T(K)	$\ln(I_{ph})$ $\lambda=680 \text{ nm}$	$\ln(I_{ph})$ $\lambda=740 \text{ nm}$
+60	$1.99 \cdot 10^{-8}$	$2.58 \cdot 10^{-8}$	3.003	-17.73	-17.47
+56	$1.87 \cdot 10^{-8}$	$2.36 \cdot 10^{-8}$	3.039	-17.79	-17.56
+52	$1.71 \cdot 10^{-8}$	$2.17 \cdot 10^{-8}$	3.076	-17.88	-17.64
+48	$1.65 \cdot 10^{-8}$	$2.11 \cdot 10^{-8}$	3.115	-17.91	-17.67
+44	$1.62 \cdot 10^{-8}$	$2.05 \cdot 10^{-8}$	3.154	-17.93	-17.70
+40	$1.63 \cdot 10^{-8}$	$2.05 \cdot 10^{-8}$	3.194	-17.93	-17.70
+36	$1.67 \cdot 10^{-8}$	$2.13 \cdot 10^{-8}$	3.236	-17.90	-17.66
+32	$1.76 \cdot 10^{-8}$	$2.22 \cdot 10^{-8}$	3.278	-17.85	-17.62
+28	$1.88 \cdot 10^{-8}$	$2.37 \cdot 10^{-8}$	3.322	-17.78	-17.55
+24	$2.01 \cdot 10^{-8}$	$2.55 \cdot 10^{-8}$	3.367	-17.72	-17.48
+20	$2.20 \cdot 10^{-8}$	$2.81 \cdot 10^{-8}$	3.412	-17.63	-17.38
+16	$2.35 \cdot 10^{-8}$	$3.10 \cdot 10^{-8}$	3.460	-17.56	-17.28
+12	$2.52 \cdot 10^{-8}$	$3.43 \cdot 10^{-8}$	3.508	-17.49	-17.80
+ 8	$2.67 \cdot 10^{-8}$	$3.70 \cdot 10^{-8}$	3.558	-17.43	-17.11
+ 4	$2.82 \cdot 10^{-8}$	$4.03 \cdot 10^{-8}$	3.610	-17.38	-17.02
0	$2.92 \cdot 10^{-8}$	$4.31 \cdot 10^{-8}$	3.663	-17.34	-16.95
- 4	$2.93 \cdot 10^{-8}$	$4.49 \cdot 10^{-8}$	3.717	-17.34	-16.91
- 8	$2.83 \cdot 10^{-8}$	$4.58 \cdot 10^{-8}$	3.773	-17.38	-16.89
-12	$2.78 \cdot 10^{-8}$	$4.36 \cdot 10^{-8}$	3.831	-17.39	-16.94
-16	$2.67 \cdot 10^{-8}$	$3.93 \cdot 10^{-8}$	3.891	-17.43	-17.05
-20	$2.46 \cdot 10^{-8}$	$3.30 \cdot 10^{-8}$	3.952	-17.52	-17.22

Table. 4.10: Variation du photocourant (I_{ph}) en fonction de la température pour une cellule éclairée à 680 nm, 740 nm et refroidie de +60°C à -20°C.

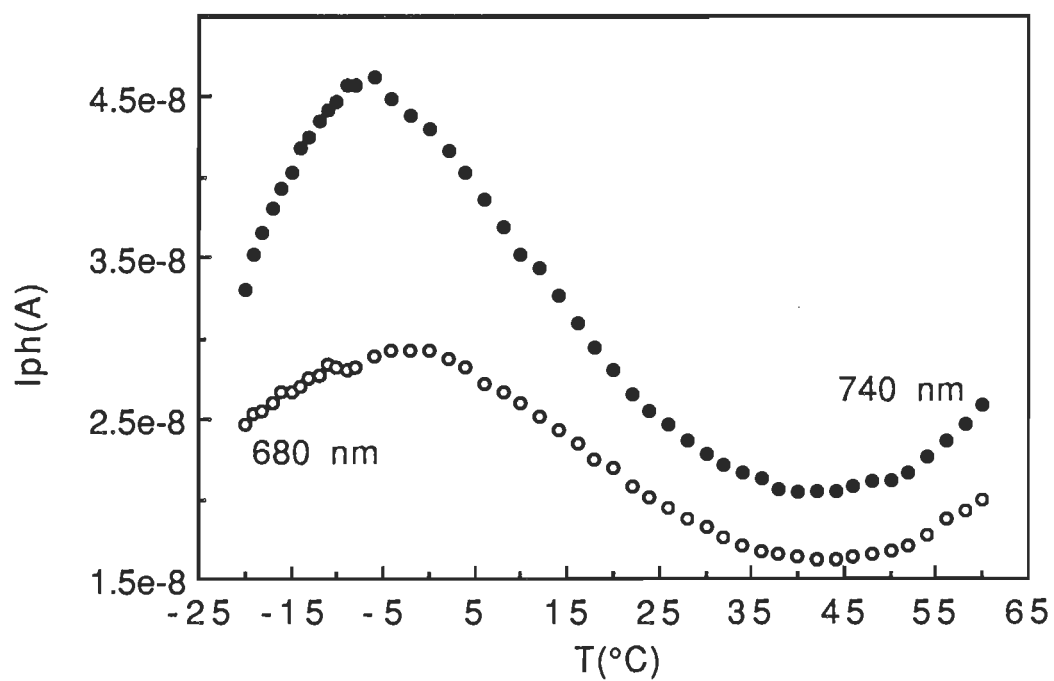


Figure. 4.11: Photocourant (I_{ph}) en fonction de la température pour une cellule éclairée à 680 nm, 740 nm et refroidie de +60°C à -20°C.

valeur du photocourant à -8°C . Les courbes $\text{Ln}(I_{\text{ph}})$ en fonction de $1/T$, qui correspondent aux segments des courbes I_{ph} en fonction de T compris entre le minimum et le maximum, sont linéaires (voir figure. 4.12). Le calcul de la pente, selon l'équation (4-12b), donne des énergies d'activation négatives et du même ordre de grandeur pour les deux longueurs d'onde; elles sont respectivement de $-0.14 \pm 0.05 \text{ eV}$ et $-0.12 \pm 0.05 \text{ eV}$ pour 740 nm et 680 nm. Ces valeurs d'énergie n'ont aucune signification physique dans la mesure où l'on considère le modèle mathématique, c'est-à-dire l'équation (4-12b). Les courbes $\text{Ln}(I_{\text{ph}})$ en fonction de $1/T$, qui correspondent aux segments des courbes I_{ph} en fonction de T compris entre le maximum et l'extrémité située à -20°C , sont linéaires. Le calcul de la pente, selon l'équation (4-12b), donne des énergies d'activation positives et de même ordre de grandeur pour les deux longueurs d'onde; elles sont respectivement de $+0.16 \pm 0.05 \text{ eV}$ et $+0.18 \pm 0.05 \text{ eV}$ pour 740 nm et 680 nm. Contrairement aux précédentes, ces valeurs ont une signification physique lorsqu'on considère le modèle mathématique.

4.4.2.2 Étape N°2

Après une attente d'une heure à -20°C en obscurité, on éclaire de nouveau la cellule avec une lumière monochromatique. Une attente de 5 à 15 minutes est nécessaire pour stabiliser le photocourant. Cette étape consiste à chauffer la cellule de -20°C à $+60^{\circ}\text{C}$. Les résultats sont obtenus en mode continu. Ils sont présentés à la table. 4.13. Les courbes I_{ph} en fonction de T ,

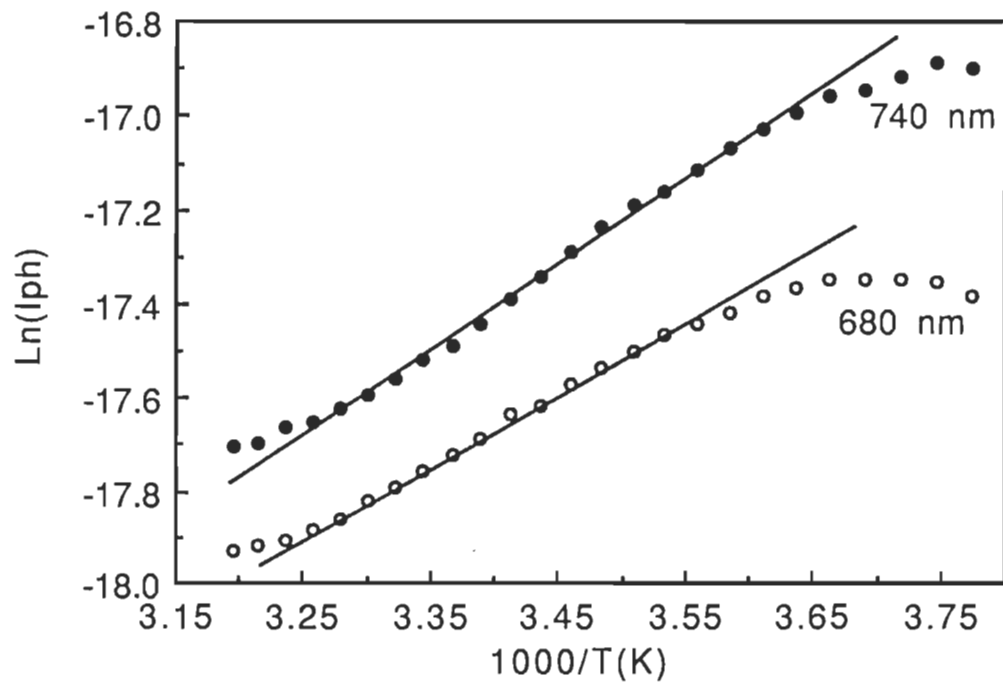


Figure. 4.12: Logarithme du photocourant $\text{Ln}(I_{ph})$ en fonction de l'inverse de la température pour une cellule éclairée à 680 nm, 740 nm et refroidie de $+60^{\circ}\text{C}$ à -20°C ($\Delta E_{ph(680)} = -0.12 \text{ eV}$, $\Delta E_{ph(740)} = -0.14 \text{ eV}$).

T(°C)	$I_{ph}(A)$ $\lambda=680 \text{ nm}$	$I_{ph}(A)$ $\lambda=740 \text{ nm}$	1000/T(K)	$\ln(I_{ph})$ $\lambda=680 \text{ nm}$	$\ln(I_{ph})$ $\lambda=740 \text{ nm}$
-20	$2.46 \cdot 10^{-8}$	$2.28 \cdot 10^{-8}$	3.953	-17.521	-17.597
-16	$2.46 \cdot 10^{-8}$	$2.34 \cdot 10^{-8}$	3.891	-17.521	-17.571
-12	$2.59 \cdot 10^{-8}$	$2.60 \cdot 10^{-8}$	3.831	-17.469	-17.465
-8	$2.94 \cdot 10^{-8}$	$3.24 \cdot 10^{-8}$	3.774	-17.342	-17.245
-4	$3.30 \cdot 10^{-8}$	$4.15 \cdot 10^{-8}$	3.717	-17.227	-16.998
0	$3.67 \cdot 10^{-8}$	$5.51 \cdot 10^{-8}$	3.663	-17.120	-16.714
+4	$4.12 \cdot 10^{-8}$	$7.33 \cdot 10^{-8}$	3.610	-17.005	-16.429
+8	$4.89 \cdot 10^{-8}$	$9.58 \cdot 10^{-8}$	3.559	-16.833	-16.161
+12	$6.27 \cdot 10^{-8}$	$1.20 \cdot 10^{-7}$	3.509	-16.585	-15.939
+16	$8.52 \cdot 10^{-8}$	$1.40 \cdot 10^{-7}$	3.460	-16.278	-15.779
+20	$1.02 \cdot 10^{-7}$	$1.56 \cdot 10^{-7}$	3.413	-16.100	-15.670
+24	$9.07 \cdot 10^{-8}$	$1.56 \cdot 10^{-7}$	3.367	-16.216	-15.677
+28	$5.84 \cdot 10^{-8}$	$1.26 \cdot 10^{-7}$	3.322	-16.656	-15.890
+32	$3.86 \cdot 10^{-8}$	$1.05 \cdot 10^{-7}$	3.279	-17.070	-16.066
+36	$3.65 \cdot 10^{-8}$	$1.02 \cdot 10^{-7}$	3.236	-17.126	-16.102
+40	$3.48 \cdot 10^{-8}$	$9.41 \cdot 10^{-8}$	3.195	-17.174	-16.179
+44	$3.23 \cdot 10^{-8}$	$8.36 \cdot 10^{-8}$	3.155	-17.248	-16.297
+48	$2.99 \cdot 10^{-8}$	$7.48 \cdot 10^{-8}$	3.115	-17.325	-16.408
+52	$2.79 \cdot 10^{-8}$	$6.81 \cdot 10^{-8}$	3.077	-17.395	-16.502
+56	$2.64 \cdot 10^{-8}$	$6.20 \cdot 10^{-8}$	3.040	-17.450	-16.596
+60	$2.47 \cdot 10^{-8}$	$5.71 \cdot 10^{-8}$	3.003	-17.516	-16.678

Table. 4.13: Variation du photocourant (I_{ph}) en fonction de la température pour une cellule éclairée à 680 nm, 740 nm et réchauffée de -20°C à +60°C.

présentées à la figure. 4.14, ne sont ni linéaires, ni exponentielles. Toutefois, elles montrent un maximum et une région de transition.

Le rapport défini par $R_{10}=[I_{ph}(740)(+22^{\circ}\text{C})/I_{ph}(740)(-20^{\circ}\text{C})]$ est de 7, celui défini par $R_{11}=[I_{ph}(680)(+21^{\circ}\text{C})/I_{ph}(680)(-20^{\circ}\text{C})]$ est de 4. Ces rapports montrent une importante augmentation du photocourant en fonction de la température. D'après le rapport R_{10} , l'augmentation représente un gain de 6 fois la valeur du photocourant à -20°C , tandis que si on considère R_{11} , elle représente un gain de 3 fois la valeur du photocourant à -20°C . Le gain du photocourant à 740 nm est donc le double de celui à 680 nm. Le photocourant atteint un maximum à $+22^{\circ}\text{C}$ lorsque $\lambda=740$ nm et à $+21^{\circ}\text{C}$ lorsque $\lambda=680$ nm, celui-ci est donc indépendant de la longueur d'onde de lumière qui illumine la cellule. Le rapport défini par $R_{12}=[I_{ph}(740)(+22^{\circ}\text{C})/I_{ph}(740)(+30^{\circ}\text{C})]$ est de 1.5, tandis que celui défini par $R_{13}=[I_{ph}(680)(+21^{\circ}\text{C})/I_{ph}(680)(+34^{\circ}\text{C})]$ est de 2.8. Ces rapports montrent une diminution de photocourant en fonction de l'augmentation de la température. En considérant le rapport R_{12} , la diminution représente une perte du tiers de la valeur du photocourant à $+22^{\circ}\text{C}$, alors que si on considère R_{13} , elle représente une perte de deux tiers de la valeur du photocourant à $+21^{\circ}\text{C}$. La perte du photocourant à 680 nm est donc le double de celle à 740 nm. Les rapports de courants définis respectivement par $R_{14}=[I_{ph}(740)(+30^{\circ}\text{C})/I_{ph}(740)(+60^{\circ}\text{C})]$ et $R_{15}=[I_{ph}(680)(+34^{\circ}\text{C})/I_{ph}(680)(+60^{\circ}\text{C})]$ sont de 1.9 et 1.5. Ces rapports démontrent également une diminution de photocourant en fonction de l'augmentation de la température. En tenant compte du rapport R_{14} , la diminution représente une perte de moitié de la valeur du photocourant

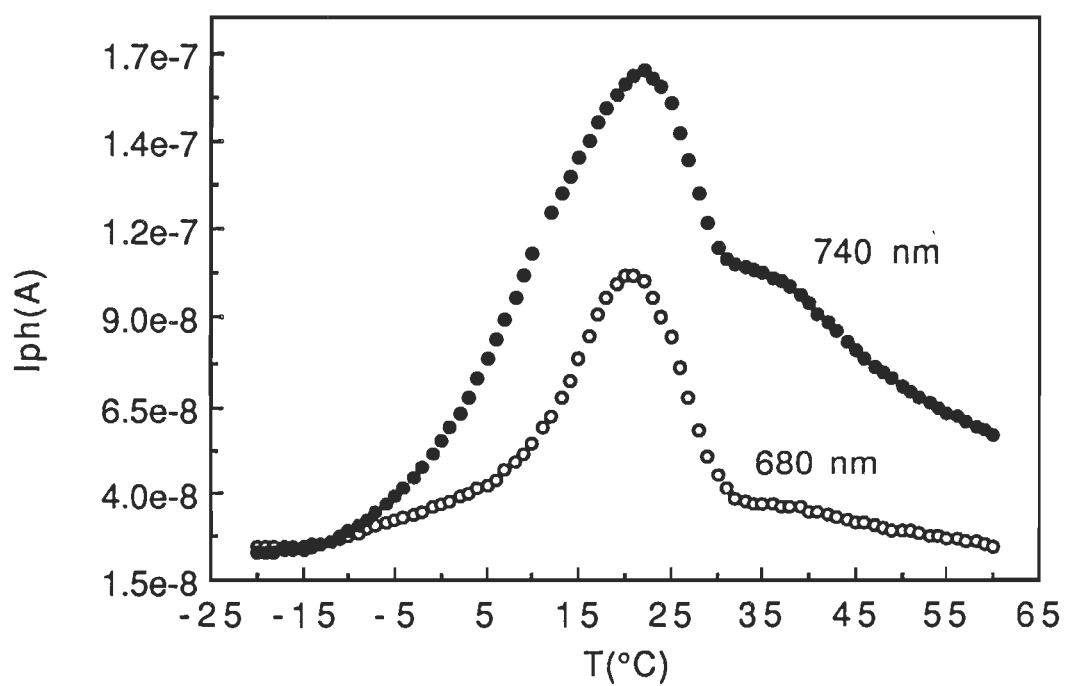


Figure. 4.14: Photocourant (I_{ph}) en fonction de la température pour une cellule éclairée à 680 nm, 740 nm et réchauffée de -20°C à $+60^{\circ}\text{C}$.

à +30°C, alors que si on considère R_{15} , elle représente une perte du tiers de la valeur du photocourant à +34°C. La diminution du photocourant caractérisée par R_{14} et R_{15} n'est pas de même nature que celle caractérisée par R_{12} et R_{13} . La courbe $\ln(I_{ph})$ en fonction de $1/T$, qui correspond au segment de la courbe I_{ph} en fonction de T compris entre -20°C et +22°C pour $\lambda=740$ nm, est linéaire (voir figure. 4.15). Le calcul de la pente, selon l'équation (4-12b), donne une énergie d'activation positive de 0.30 ± 0.05 eV.

4.4.2.3 Étape N°3

Après avoir maintenu une température de +22°C pendant une heure, on chauffe la cellule jusqu'à +60°C. Les résultats sont obtenus en mode continu; ils sont présentés à la table. 4.16. La courbe I_{ph} en fonction de T telle que présentée à la figure. 4.17 reproduit la forme de celle observée entre +22°C et +60°C à l'étape N°2. Cette courbe montre aussi une diminution de photocourant avec l'augmentation de la température; la diminution du photocourant change de caractère à +34°C. Le rapport défini par $R_{16}=[I_{ph(740)}(+22^\circ\text{C})/I_{ph(740)}(+34^\circ\text{C})]$ est de 1.1, tandis que celui défini par $R_{17}=[I_{ph(740)}(+34^\circ\text{C})/I_{ph(740)}(+60^\circ\text{C})]$ est de 1.4. Lorsqu'on considère le rapport R_{16} , la diminution de photocourant est faible. Cependant lorsqu'on considère R_{17} , elle représente une perte du tiers de la valeur du photocourant à +34°C. Le segment de la courbe $\ln(I_{ph})$ en fonction de $1/T$ compris entre +34°C et +60°C est linéaire (voir figure. 4.18). Le calcul de la pente, selon l'équation

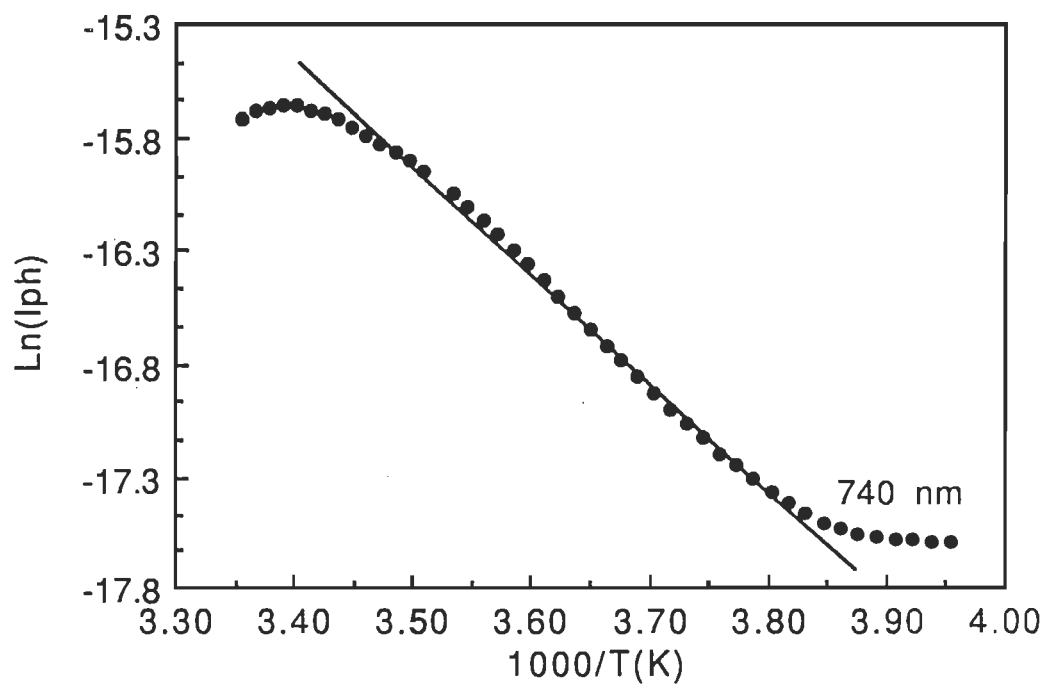


Figure. 4.15: Logarithme du photocourant $\text{Ln}(I_{ph})$ en fonction de l'inverse de la température pour une cellule éclairée à 740 nm et réchauffée de -20°C à $+60^{\circ}\text{C}$ ($\Delta E_{ph(740)} = +0.30 \text{ eV}$)

T(°C)	$I_{ph}(A)$ $\lambda=740\text{ nm}$	1000/T(K)	$\ln(I_{ph})$ $\lambda=740\text{ nm}$
+22	$1.08 \cdot 10^{-7}$	3.389	-16.04
+24	$1.08 \cdot 10^{-7}$	3.367	-16.04
+26	$1.06 \cdot 10^{-7}$	3.344	-16.05
+28	$1.02 \cdot 10^{-7}$	3.322	-16.09
+30	$9.74 \cdot 10^{-8}$	3.300	-16.14
+32	$9.55 \cdot 10^{-8}$	3.278	-16.16
+34	$9.48 \cdot 10^{-8}$	3.257	-16.17
+36	$9.50 \cdot 10^{-8}$	3.236	-16.16
+38	$9.37 \cdot 10^{-8}$	3.215	-16.18
+40	$9.15 \cdot 10^{-8}$	3.194	-16.20
+42	$8.77 \cdot 10^{-8}$	3.174	-16.24
+44	$8.52 \cdot 10^{-8}$	3.154	-16.27
+46	$8.25 \cdot 10^{-8}$	3.134	-16.31
+48	$7.88 \cdot 10^{-8}$	3.115	-16.35
+50	$7.58 \cdot 10^{-8}$	3.095	-16.39
+52	$7.36 \cdot 10^{-8}$	3.076	-16.42
+54	$7.11 \cdot 10^{-8}$	3.058	-16.45
+56	$6.88 \cdot 10^{-8}$	3.039	-16.49
+58	$6.75 \cdot 10^{-8}$	3.021	-16.51
+60	$6.53 \cdot 10^{-8}$	3.003	-16.54

Table. 4.16: Variation du photocourant (I_{ph}) en fonction de la température pour une cellule éclairée à 740 nm et chauffée de +22°C à +60°C.

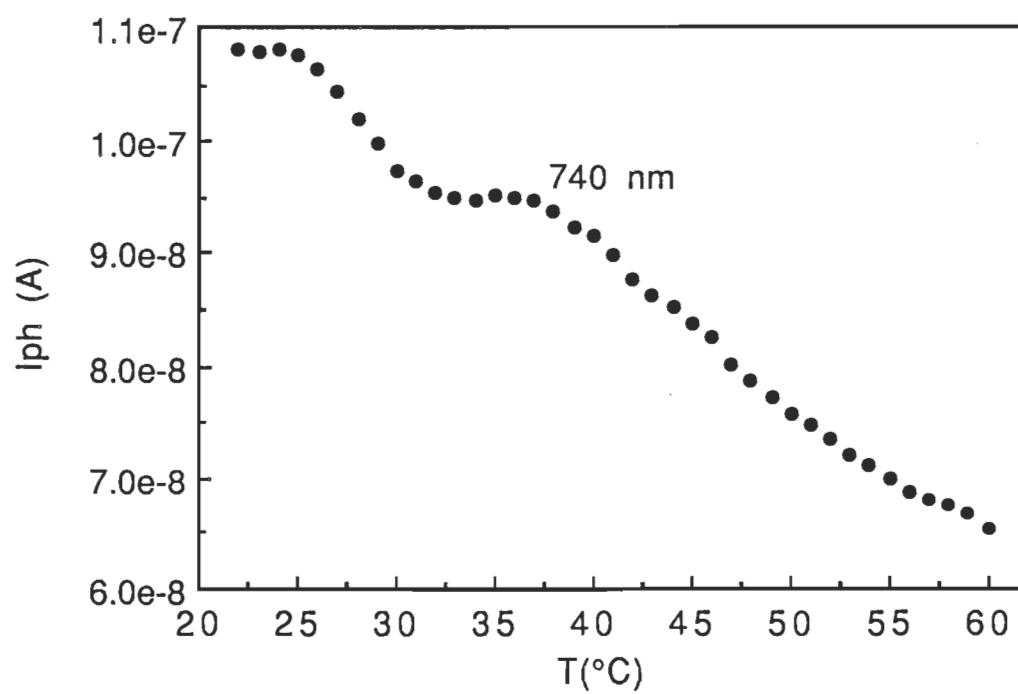


Figure. 4.17: Photocourant (I_{ph}) en fonction de la température pour une cellule éclairée à 740 nm et chauffée de +22°C à +60°C.

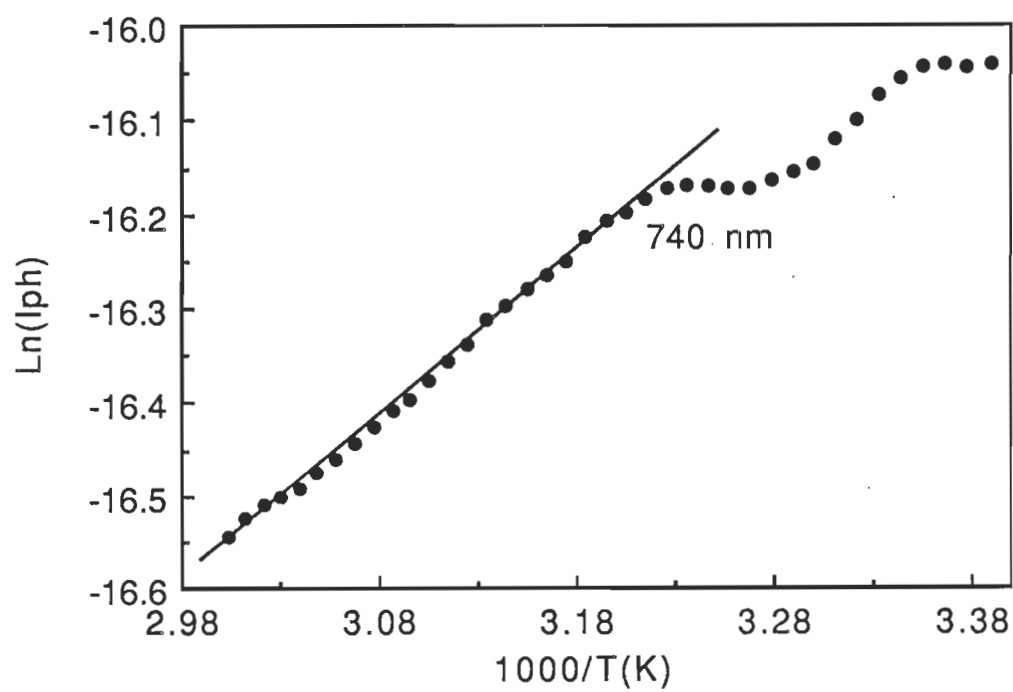


Figure. 4.18: Logarithme du photocourant $\text{Ln}(I_{ph})$ en fonction de l'inverse de la température pour une cellule éclairée à 740 nm et chauffée de +22°C à +60°C ($\Delta E_{ph(740)} = -0.16$ eV).

(4-12b), donne une énergie d'activation négative de -0.16 ± 0.05 eV. Il est clair que cette valeur n'a aucune signification physique lorsqu'on considère le modèle mathématique.

4.4.3 Discussion

L'étude de la variation du photocourant en fonction de la température est, pour nous, un investissement rentable. La complexité des résultats obtenus nous a convaincu que l'implication de la molécule de Chl_a dans ces comportements est importante par rapport à celle des électrodes.

Lorsqu'on chauffe la cellule de +20°C à +60°C, le courant d'obscurité augmente. L'augmentation de courant est régie par un phénomène de dépiégeage. Contrairement au courant d'obscurité, le photocourant diminue en fonction de l'augmentation de la température. La diminution de photocourant n'est certainement pas due au mauvais transport des charges dans le film de Chl_a car, dans un tel cas, l'augmentation du courant d'obscurité n'aurait pas eu lieu. Étant donné que l'absorbance du film de Chl_a ne subit aucune variation en fonction de la température, même à +60°C, la diminution du photocourant ne peut être associée à la dégradation de la Chl_a. En conséquence, la diminution du photocourant est due à celle du taux de génération des charges dans le film de Chl_a, c'est-à-dire au nombre de charges générées. Puisque la majorité des excitons se dissocient par interaction avec des charges piégées, le nombre des charges générées diminue lorsque celui des charges piégées diminue. Le

dépiégeage est alors responsable de la diminution du taux de génération des charges, c'est-à-dire du photocourant.

Le refroidissement de la cellule de $+20^{\circ}\text{C}$ à -20°C entraîne une diminution du courant d'obscurité. Cette diminution de courant est régie en majeure partie par un phénomène de piégeage. Il est très probable que le film de Chla subisse une transition de phase pendant le refroidissement. Celle-ci est certainement due à la cristallisation de l'eau du film de Chla. Contrairement au courant d'obscurité, le photocourant augmente avec la diminution de la température jusqu'à -8°C lorsqu'on illumine la cellule à 740 nm (-4°C lorsqu'on l'illumine à 680 nm). Ensuite, le photocourant change de comportement à partir de -8°C puisqu'il diminue jusqu'à -20°C . Comme l'absorbance de la Chla ne présente aucune variation en fonction de la diminution de la température, l'augmentation du photocourant ne peut être associée à une modification du pigment. Par ailleurs, elle ne peut être due à une amélioration du transport des charges car, dans un tel cas, la diminution du courant d'obscurité n'aurait pas eu lieu. En conséquence, l'augmentation du photocourant est due à celle du taux de génération des charges. En considérant le mécanisme de dissociation des excitons cité ci-haut, l'augmentation de la densité des charges piégées est responsable de l'augmentation du nombre d'excitons dissociés. Le piégeage est alors responsable de l'augmentation du taux de génération des charges, c'est-à-dire du photocourant. Il est à noter que le taux de génération atteint son maximum à -8°C lorsque $\lambda = 740$ nm et à -4°C lorsque $\lambda = 680$ nm. La diminution du photocourant entre -8°C et -20°C pour 740 nm (celle entre -4°C et -20°C pour

680 nm) est attribuable à un phénomène de piégeage. Il est à noter que dans la mesure où on refroidit la cellule sans commencer par la chauffer, le photocourant présente toujours une augmentation suivie d'une diminution.

Lorsqu'on chauffe la cellule de -20°C à $+60^{\circ}\text{C}$, le courant d'obscurité augmente. Cette augmentation est régie par un phénomène de dépiégeage des charges. Durant cette période de chauffage, il est très probable que le film de $\text{Chl}a$ subisse une transition de phase qui consiste à un retour à la phase originale. Le photocourant présente une grande augmentation comme le courant d'obscurité. Toutefois, l'augmentation est suivie d'une diminution. En effet, le photocourant augmente en fonction de la température jusqu'à $+20^{\circ}\text{C}$. Cette augmentation de photocourant est provoquée par un taux de génération de charges élevé et par la contribution d'un grand nombre de charges dépiégées. À partir de $+20^{\circ}\text{C}$, le photocourant diminue en fonction de l'augmentation continue de la température jusqu'à $+60^{\circ}\text{C}$. Il présente une région de transition à $+30^{\circ}\text{C}$ lorsqu'on illumine la cellule à 740 nm; celle-ci indique un changement de caractère dans la diminution du photocourant. En effet, le photocourant diminue de façon plus rapide, entre $+20^{\circ}\text{C}$ et $+30^{\circ}\text{C}$, pour 680 nm que pour 740 nm. Comme à 680 nm les excitons sont générés hors de la barrière et qu'à 740 nm ils sont générés dans la barrière, le taux de génération à 680 nm est plus petit que celui à 740 nm. Ainsi, toute diminution du taux de génération affecte plus celui à 680 nm qu'à 740 nm. En conséquence, la diminution du photocourant entre $+20^{\circ}\text{C}$ et $+30^{\circ}\text{C}$ est due à celle du taux de génération. Par contre celle entre $+30^{\circ}\text{C}$ et $+60^{\circ}\text{C}$ n'est plus due à la diminution du taux de génération, elle est probablement due à l'apparition d'un tiers phénomène.

CHAPITRE 5

CONCLUSION

La mesure du courant d'obscurité en fonction de la température a permis d'établir la présence de pièges dans un film de ChI_2 . Les énergies d'activation, évaluées en obscurité, sont de 0.45 eV et de 0.70 eV; elles correspondent à celles rapportées par Corker & Lundström (1978). Elles reflètent les deux phases du film de ChI_2 . Compte tenu de la perte de linéarité des courbes $\ln(I)$ en fonction de $1/T$, il est possible que le film de ChI_2 subisse une transition de phase qui est attribuable à la présence de molécules d'eau dans le film de ChI_2 . Dans une telle situation, la valeur d'énergie de 0.45 eV caractérise la phase initiale du film de ChI_2 , tandis que celle de 0.70 eV caractérise sa nouvelle phase. Il reste également possible d'attribuer ces valeurs d'énergie, soit 0.45 eV et 0.70 eV, à l'inégalité des taux de refroidissement et de chauffage.

Contrairement au courant d'obscurité, le photocourant présente des comportements inhabituels même à celui des cellules conventionnelles, soit celles à base de matériaux inorganiques. En effet, les énergies d'activation, évaluées sous éclairage, sont positives +0.30 eV, +0.16 eV ou négative -0.16 eV. À part leur signe, ces valeurs d'énergie représentent la moitié de celles évaluées en obscurité. Elles dépendent également de la façon avec laquelle on fait varier la température. La mesure du photocourant en fonction de la température a permis d'établir un mécanisme de dissociation des excitons

dans le film de $\text{Chl}a$; il s'agit de l'interaction exciton-charge piégée. Par conséquent, le piégeage améliore la dissociation des excitons, tandis que le dépiégeage l'affaiblit. Le piégeage des charges est intrinsèque aux microcristaux de $\text{Chl}a$, puisque les molécules d'eau présentes dans le film de $\text{Chl}a$ constituent un potentiel de pièges. De plus, les molécules d'oxygène, qui proviennent de l'air, constituent également un autre potentiel de pièges. Cette considération confirme la dissociation d'excitons attribuée à l'oxygène. Toutefois, il reste à déterminer lequel des deux pièges est prépondérant.

Il est nécessaire de confirmer l'hypothèse de la transition de phase par une mesure de calorimétrie différentielle à balayage. D'autre part, il faut dégager la responsabilité de l'inégalité des taux de chauffage et de refroidissement et explorer une plus grande échelle de température, soit de 300 K à 100 K, par une mesure de courant stimulé thermiquement. La mesure du courant limité par la charge d'espace est également nécessaire pour identifier le type de distribution des pièges dans le film de $\text{Chl}a$.

BIBLIOGRAPHIE

- Bube, R. H., Photoconductivity of Solids, (2^e ed), John Wiley & Sons, New York, 1967, 56-88.
- Campos, M. et Mergulhao, S., One-Carrier Thermally Stimulated Currents and Space Charge Limited Currents in Naphthalene Crystals: Doped and Irradiated Samples, J. Appl. Phys., 1980, 51, 4870-4874.
- Campos, M., Space Charge Limited Current in Naphthalene Single Crystals, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1972, 18, 105-115.
- Chamberlain, G. A., Depletion Layer Studies and Carrier Photogeneration in Doped Merocyanine Photovoltaic Cells, J. Appl. Phys., 1982, 53, 6262-6269.
- Chamberlain, G. A., Organic Solar Cells: A Review, Sol. Cells, 1983, 8, 47-83.
- Corker, G. A. et Lundström, I., Trapped-electron Doping of Photovoltaic Sandwich Cells Containing Microcrystalline Chlorophyll a, J. Appl. Phys., 1978, 49, 686-700.
- Dodelet, J. P., Le Brech, J. et Leblanc, R.M., Photovoltaic Efficiencies of Microcrystalline and Anhydrous Chlorophyll a, Photochem. Photobiol., 1979, 29, 1135-1145.

- Fan, Fu-Ren. et Faulkner, L. R., Photovoltaic Effects of Metal free and Zinc Phthalocyanines. I. Dark Electrical Properties of Rectifying Cells, J. Chem. Phys. , 1978, 69 , 3334-3340.
- Gosh, A. K. et Feng, T., Rectification, Space-Charge Limited Current, Photovoltaic and Photoconductive Properties of Al | tetracene | Au Sandwich Cell, J. Appl. Phys. , 1973, 44 , 2781-2788.
- Gould, R. D., D.C. Electrical Measurements on Evaporated Thin Films of Copper Phthalocyanine, Thin Solid Films , 1985, 125 , 63-69.
- Gutmann, F. et Lyons, E. L., Organic Semiconductors , John Wiley & Sons, New York, 1967.
- Helfrich, W. et Mark, P., A Proof for the Space Charge in Space Charge Limited hole Currents in Anthracene, Z. Phys., 1962, 168 , 495-503.
- Helfrich, W. et Lipsett, F. R., Fluorescence and Defect Fluorescence of Anthracene at 4.2 K, J. Chem. Phys. , 1965, 43 , 4368-4376.
- Inganäs, O. et Lundström, I., Charge Transport in Microcrystalline Chlorophyll-a: Temperature Dependence and Gas Effects, Thin Solid Films , 1981, 85 , 129-139.
- Jones, R., Tredgold, R. H. et O'Mullane, J. E., Photoconductivity and Photovoltaic Effects in Langmuir-Blodgett Films of Chlorophyll-a, Photochem. Photobiol. , 1980, 32 , 223-232.

- Kampas, F. J. et Gouterman, M., Porphyrin Films. 3. Photovoltaic Properties of Octaethylporphyrin and Tetraphenylporphyrin, J. Phys. Chem. , 1977, 81 , 690-695.
- Kao, K. C. et Hwang, W., Electrical Transport in Solids , (1^e ed), Pergamon Press, New York, 1981, 51-58.
- Kassi, H., Mécanismes de Transport et de Photogénération des Porteurs de Charge dans le Semi-conducteur Organique Chlorophylle a. Mémoire présenté à Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières, 1989.
- Khelifi, M., Mejatty, M., Berrehar, J. et Bouchriha, H., Effet Photovoltaïque Dans des Couches Minces de Phthalocyanines, Revue Phys. Appl. , 1985, 20 , 511-521.
- Kittel, C., Physique de l'état solide , (5^e ed), Dunod, Paris, 1983, 533-578.
- Kotani, M., Morikawa, E. et Katoh, R., Generation of Charge Carriers Through Excited States , Presented at Oji Seminar " Organic Semiconductor-40 Years", Okazaki, Japon, 1988.
- Loutfy, R. O., Effect of Temperature on the Dark and Photoconductivity of Metal-Free Phthalocyanine, Phys. Stat. Sol. (a) , 1981, 65 , 659-668.
- Mathieu, H., Physique des Semiconducteurs et des Composants Électroniques , Masson, Paris, 1987, 225-248.

- Mayer, J. W. et Lau, S. S., Electronic Materials Science: For Integrated Circuits in Si and GaAs, MacMillan, New York, 1990, 142-181.
- Reucroft, P. J. et Mullins, F., D., Physical Basis for Exponential Carrier Trap Distributions in Molecular Solids, J. Chem. Phys., 1973, 58, 2918-2921.
- Rhoderick, E. H., Metal-Semiconductor Contacts, Clarendon Press, Oxford, 1980, 77-104.
- Rose, A., An Outline of Some Photoconductive Processes, RCA Rev., 1951, 12, 362-414.
- Rose, A., Space Charge Limited Currents in Solids, Phys. Rev., 1955, 97, 1538-1544.
- Rose, A., Photoconduction: Modèles et Problèmes Annexes, Dunod, Paris, 1966, 12-59.
- Sussman, A., Space Charge Limited Current in Copper Phthalocyanine Thin Films, J. Appl. Phys., 1967, 38, 2738-2748.
- Sworakowski, J., Origin of Trapping Centers in Organic Molecular Crystals, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1970, 11, 1-11.
- Takamori, T. et Just, D., Thermally Stimulated Studies of Bismuth Silicon Oxide Crystal, J. Appl. Phys., 1990, 67, 848-851.

- Tang, C. W. et Albrecht, A. C., Photovoltaic Effects of Metal-Chlorophyll-a-Metal Sandwich Cells, J. Chem. Phys. , 1975, 62 , 2139-2149.
- Thomas, J. M., Williams, J. O. et Turton, L. M., Lattice Imperfections in Organic Solids. IV. A Study, Using Space-Charge-Limited Currents, of Trapping Centers in Crystalline Anthracene, Trans. Farad. Soc. , 1968, 64 , 2505-2513.
- Vidadi, Y. A., Rozenshtein, L. D. et Chistyakov, E., A., Hopping and Band Conductivities in Organic Semiconductors, Soviet Physics- Solid State , 1969, 11 , 173-175.